

# Sinteza i rendgenska strukturna analiza metaloorganskih mreža cinka(II) s 4,4'-bipiridinom i aminokiselinama

---

Idek, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:358305>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-03**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Valentina Idek

**SINTEZA I RENDGENSKA STRUKTURNA  
ANALIZA METALOORGANSKIH MREŽA  
CINKA(II) S 4,4'-BIPIRIDINOM I  
AMINOKISELINAMA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre kemije

Zagreb, 2022. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Biserke Prugovečki i komentorstvom dr. sc. Darka Vušaka



## Zahvale

*Veliko hvala mentorici prof. dr. sc. Biserki Prugovečki na odabiru teme, utrošenom trudu i vremenu, prenesenom znanju, stručnim savjetima i prijedlozima te velikom strpljenju koje mi je pružila tokom izrade ovog diplomskog rada.*

*Veliko hvala komentoru dr. sc. Darku Vušaku na svim odgovorima na moja pitanja, pomoći oko izrade ovog rada, na idejama, savjetima i susretljivosti.*

*Posebno i veliko hvala mojem dečku Luki na razumijevanju i podršci. Hvala ti što se uvijek trudiš pomoći mi i što si me uvijek bodrio i vjerovao da mogu. Hvala ti što si mi olakšao i uljepšao ovaj period školovanja.*

*Najveće i najiskrenije hvala mojoj obitelji. Hvala tati Željku koji je detaljno čitao rad, pomagao u izradi i davao prijedloge. Hvala što si se uvijek trudio omogućiti mi sve kako bih završila svoje školovanje i što si uvijek vjerovao u mene. Hvala mami Biljani što se uvijek trudila olakšati mi vrijeme učenja, ispita i kolokvija. Hvala na svim vožnjama na ispite i kolokvije. Hvala što si uvijek imala razumijevanja i što si mi uvijek pomagala kako god si mogla. Hvala bratu Viktoru bez čije podrške ne bih bila gdje sam sada. Hvala što se uvijek brineš za mene i što si se uvijek trudio pomoći mi i olakšati. Hvala što si uvijek bio sretan zbog bilo kojeg položenog kolokvija i ispita. Hvala vam na svojoj pruženoj ljubavi, na sreći zbog svakog mog koraka naprijed, hvala vam što mi nikad ništa nije nedostajalo i što ste me odgojili baš tako kako jeste. Volim Vas.*

*Valentina*



## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>X</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
2.1. Metalorganske mreže (engl. <i>Metal-organic frameworks, MOFs</i> ) .....	2
2.2. Cink .....	5
2.3. Koordinacijski spojevi cinka(II) s aminokiselinama i 4,4'-bipiridinom.....	6
2.4. Metode identifikacije .....	13
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>18</b>
3.1. Korištene kemikalije .....	18
3.2. Sinteza i rendgenska strukturna analiza metalorganskih mreža cinka(II), 4,4'-bipiridina i aminokiseline (L-serina ili L-treonina) .....	18
3.3. Analitičke tehnike .....	23
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>29</b>
4.1. Sinteza metalorganskih mreža .....	29
4.4. Rendgenska strukturna analiza novosintetiziranih metalorganskih mreža .....	31
4.5. Infracrvena spektroskopija .....	50
4.6. Termogravimetrijska analiza.....	51
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>52</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>54</b>
<b>§ 7. DODATAK.....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXIV</b>







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### SINTEZA I RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA METALOORGANSKIH MREŽA CINKA(II) S 4,4'-BIPIRIDINOM I AMINOKISELINAMA

Valentina Idek

U sklopu ovog diplomskog rada otopinskom sintezom su priređene četiri nove 3D metaloorganske mreže (MOF-ovi) cinka(II) s 4,4'-bipiridinom (bipy) i L-treoninom (HThr) ili L-serinom (HSer):  $\{[\text{Zn}_4(\mu\text{-Thr})_4(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-bipy})_4(\text{DMF})](\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**1** i **2**),  $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Thr})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**) i  $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Ser})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2(\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**4**). Difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu određene su molekulske i kristalne strukture MOF-ova **1** – **4** te je istražen način vezanja L-treonina, L-serina i 4,4'-bipiridina na cink. Aminokiseline se u MOF-ovima koordiniraju na cinkove atome na tri načina: monodentatno, didentatno (kelatno) te tridentatno. 4,4'-Bipiridin i aminokiseline se u svim MOF-ovima ponašaju kao premošćujući ligandi. U spojevima se nalaze beskonačni 2D kanali kristalizacijskih molekula otapala (voda ili DMF) i nekoordiniranih iona ili molekula (nitratnih iona i/ili 4,4'-bipiridina) s volumnim udjelima u jediničnoj ćeliji od 36,8 – 50,6 %. MOF **3** je dodatno okarakteriziran infracrvenom spektroskopijom te termogravimetrijskom analizom.

(78 stranica, 46 slika, 15 tablica, 75 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: 4,4'-bipiridin, difrakcija rendgenskog zračenja, kompleksi cinka(II), L-serin, L-treonin, metaloorganske mreže, rendgenska strukturalna analiza

Mentor: prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Komentor: dr. sc. Darko Vušak

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
  2. doc. dr. sc. Adriana Kendel
  3. doc. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Datum diplomskog ispita: 20. prosinca 2022.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS OF ZINC(II) WITH 4,4'-BIPYRIDINE AND AMINO ACIDS

Valentina Idek

As a part of this diploma thesis, four new 3D metal-organic frameworks (MOFs) of zinc(II) with 4,4'-bipyridine (bipy) and L-threonine (HThr) or L-serine (HSer) were synthesized by solution method:  $\{[\text{Zn}_4(\mu\text{-Thr})_4(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-bipy})_4(\text{DMF})](\text{NO}_3)_4(\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**1 i 2**),  $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Thr})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**) and  $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Ser})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**4**). The molecular and crystal structures of MOFs **1 – 4** were solved by the single-crystal X-ray diffraction method and the mode of binding of L-threonine, L-serine, and the 4,4'-bipyridine on the zinc atoms has been explored. Amino acids are coordinated to the zinc atoms as monodentate, bidentate (chelating) or tridentate ligands. In all MOF-s, the 4,4'-bipyridine and amino acids are bridging ligands. Water or DMF solvent molecules and uncoordinated ions or molecules (nitrate ions and/or 4,4'-bipyridine) were captured in 2D channels of all four MOFs with a volume fraction of 36.8 – 50.6%. The MOF **3** is additionally characterized by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis.

(78 pages, 46 figures, 15 tables, 75 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: 4,4'-bipyridine, L-serine, L-threonine, metal-organic frameworks, Single-crystal X-ray diffraction, Zn(II) complexes, X-ray structural analysis

Mentor: Dr. Biserka Prugovečki, Professor

Assistant mentor: Dr. Darko Vušak

Reviewers:

1. Dr. Biserka Prugovečki, Professor
  2. Dr. Adriana Kendel, Assistant Professor
  3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Ivica Đilović, Associate Professor

Date of exam: December 20th, 2022.



## § 1. UVOD

Posljednjih godina puno se istražuju koordinacijski polimeri koji se još nazivaju i metalo-organske mreže (engl *metal-organic framework*, MOF).<sup>1</sup> Zbog izuzetno dobrih svojstava takvih polimera i zbog svoje karakteristične porozne strukture,<sup>2</sup> njihova potencijalna primjena se vidi u mnogim područjima znanosti, ali i industrije, npr. u zelenoj kemiji<sup>3</sup> (za pročišćavanje štetnih plinova,<sup>2</sup> odvajanje plinova,<sup>2,4</sup> skladištenje plinova,<sup>3</sup> adsorpciju tekućina<sup>5</sup>), katalizi,<sup>2</sup> biomedicini,<sup>6</sup> elektronici,<sup>5</sup> automobilske industriji<sup>4</sup>. Postoji više vrsta koordinacijskih polimera, no vrsta polimera u kojima se kao ligandi koriste aminokiseline, tj. biomolekule i heterocikličke baze slabo su istraženi. Prednosti korištenja aminokiselina kao liganada u metaloorganskim mrežama su mogućnost tvorbe kelatnih prstena prilikom koordinacije na metalni centar, raznolikost bočnih ogranaka aminokiselina koja omogućuje podešavanje strukture pora, te prisutnost amino-skupine kao donora vodikove veze i karboksilatne skupine kao akceptora vodikove veze, što dovodi do supramolekulskog povezivanja podjedinica, čime se povećava čvrstoća i stabilnost strukture što omogućuje izlazak otapala iz strukture bez njezinog urušavanja.<sup>7</sup>

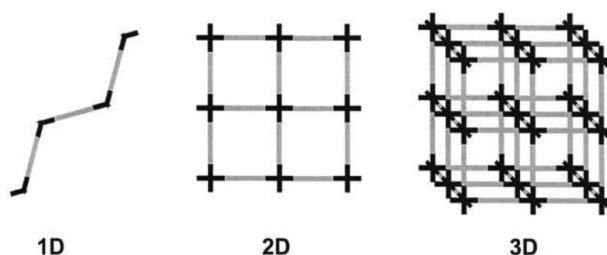
Cilj ovog diplomskog rada je sinteza i rendgenska strukturna karakterizacija metaloorganskih mreža cinka(II) s aminokiselinama (L-treoninom i L-serinom) i heterocikličkom bazom 4,4'-bipiridinom. U svrhu karakterizacije korištena je metoda rendgenske difrakcije, odnosno difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu i polikristalnom uzorku. Difrakcijom na jediničnom kristalu određene su molekulske i kristalne strukture sintetiziranih metaloorganskih mreža te je dobiven detaljan uvid u način koordiniranja metalnog centra (cinka) s pripadajućim ligandima (aminokiselinama (L-treoninom i L-serinom) i 4,4'-bipiridinom) i korištenim otapalima. Analizirane su duljine veza u koordinacijskoj sferi cinkovog atoma i različite međumolekulske interakcije (posebice vodikove veze). Za analizu termičke stabilnosti korištena je termogravimetrijska analiza. Također je korištena i infracrvena spektroskopija.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Metaloorganske mreže (engl. *Metal-organic frameworks, MOFs*)

Sredinom dvadesetog stoljeća, točnije 1965. godine počeli su se prvi puta spominjati metaloorganski polimeri ili supramolekulske strukture koje se danas nazivaju metaloorganske mreže (engl. *metal-organic frameworks, MOF*).<sup>2</sup> Metaloorganske mreže su poznate i kao porozni koordinacijski polimeri (PCPs), a najčešće su kristalni polimerni materijali.<sup>5</sup> Tada nisu istraživana svojstva ovih spojeva, a dobiveni su sintezom di- i tri- valentnim aromatskim karboksilnim kiselinama sa solima metala cinka, nikla, aluminija, torija, uranija i željeza. Već 1999. godine O. M. Yaghi i suradnici objavili su prvu MOF-5 strukturu, a 2002. godine i metaloorganske mreže s drugačijim karboksilatnim linkerima. Nakon tih otkrića uslijedio je velik interes za područje kemije materijala i metaloorganskih mreža, a najviše su se u tim istraživanjima istaknule grupe S. Kitagawa, G. Ferey i već spomenuta O. M. Yaghi.<sup>2,5</sup>

Metaloorganske mreže sastoje se od metalnih centara koji imaju ulogu koordinacijskog centra te su povezani organskim premošćujućim ligandima i mogu tvoriti jednodimenzijske (1D), dvodimenzijske (2D) ili trodimenzijske (3D) strukture (slika 1).<sup>8</sup>



Slika 1. Prikaz 1D, 2D, 3D struktura koje mogu tvoriti metalni ioni povezani organskim ligandima<sup>9</sup>

Za sintezu metaloorganskih mreža, kako bi se dobili metalni centri koriste se soli metala (nitrati, sulfati, acetati...). Kao organski premošćujući ligandi često se koriste mono-, di-, tri- i tetrakarbonsilne kiseline<sup>2</sup> ili pak neki drugi organski ligandi za pripravu metaloorganskih mreža s različitim porama. Kao otapala često se koriste polarna organska otapala kao što su amini (triethylamin) ili amidi (diethylamid i dimethylformamid). Sintaza se može odvijati pri sobnoj

temperaturi ili pri solvotermalnim uvjetima npr. pri 200 °C nekoliko sati. Zbog porozne strukture i velike specifične površine često prilikom filtracije i sušenja MOF-ova treba biti vrlo oprezan jer mogu vezati veliku količinu otapala. Preporučljivo je da se prvo ukloni adsorbirano otapalo pri optimalnim uvjetima tlaka i temperature.<sup>2</sup>

Metaloorganske mreže karakterizira porozna i robusna struktura te velika termička i mehanička stabilnost.<sup>2</sup> Dosad je otkriveno više od 52 000 spojeva koji čine metaloorganske mreže. Za razliku od drugih poroznih materijala MOF-ovi najčešće premašuju takve vrste spojeva po veličini pora i veličini specifične površine.<sup>4</sup> Poroznost može biti i do 90 % volumena s time da je veličina pora promjenjiva i lako se prilagođava potrebama, a specifična površina do 6000 m<sup>2</sup>/g.<sup>10</sup> Za adsorpciju malih molekula veličine pora sežu do 2 nm, a za inkluziju većih molekula kao što su biomakromolekule (proteini, vitamini) potrebne su puno veće pore.<sup>6</sup>

Zahvaljujući jakim C–C, C–H, C–O i M–O (M = metal) vezama metaloorganske mreže pokazuju veliku termičku stabilnost čak i na temperaturama između 250 i 500 °C, a zbog kemijske stabilnosti smatraju se pogodnim za adsorpciju plinova te se mogu koristiti u vodenim medijima za procese vezanja vode.<sup>4</sup>

Najčešća metoda za karakterizaciju kristalnih metaloorganskih mreža je difrakcija rendgenskih zraka (engl. *X-ray diffraction*, XRD). Tom se metodom može određivati kristalnost materijala, čistoća faza, prosječna veličina kristalita, kristalne i molekulske strukture pri različitim temperaturama i vlažnostima i kristalne strukture s adsorbiranim različitim molekulama. Osim difrakcije rendgenskih zraka u iste svrhe mogu se koristiti metode neutronske i elektronske difrakcije. Metode kao što su proširena finostrukturna spektroskopija rendgenske apsorpcije (engl. *extended X-ray absorption fine structure spectroscopy*, EXAFS), spektroskopija Augerovim elektronima pobuđenim rendgenskim zrakama (engl. *X-ray induced Auger electron spectroscopy*, XANES) i rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) koriste se za proučavanje rasporeda metalnih klustera. Molekule gosta koje mogu biti adsorbirane u porama metaloorganskih mreža mogu se proučavati pomoću UV/VIS spektroskopije, Ramanove spektroskopije i infracrvene spektroskopije.<sup>2</sup>

### 2.1.1. Metaloorganske mreže s aminokiselinskim gradivnim blokovima i slične strukture

Većina metaloorganskih mreža, osim metalnog centra ili metalnog klastera sadrže i aromatske karboksilatne gradivne jedinice ili *N*-heterocikličke komponente kao što su imidazol, pirazol, triazol, a u zadnje vrijeme se proučavaju i strukture s biomolekulama kao što su: aminokiseline, peptidi, proteini, ugljikohidrati i nukleotidne baze. Prednost korištenja aminokiselina je postojanje bočnih ogranaka zbog kojeg aminokiseline, ako se koriste kao gradivni blokovi, sudjeluju u tvorbi različitih topologija metaloorganskih mreža. Osim toga, sve standardne aminokiseline, osim glicina, su kiralne molekule te se kao takve koriste za sintezu kiralnih metaloorganskih mreža.<sup>11</sup>

### 2.1.2. Primjena metaloorganskih mreža

Primjena metaloorganskih mreža u pročišćavanju plinova mogla bi biti vrlo efikasna jer metaloorganske mreže s lako pristupačnim metalnim mjestima lako vežu molekule koje mogu donirati elektronske parove, kao što su amini, fosfini, voda, alkohol i spojevi sa sumporom, pa se primjerice ispušni plinovi na taj način mogu pročišćavati od sumpora i sumporovih spojeva.<sup>2</sup> Dosad je poznato kako se zeolitni adsorbensi koriste u odvajanju plinova, kao što su Kr-Xe, a metaloorganske mreže kao adsorbensi u odvajanju metana, što se primjenjuje u automobilske industriji.<sup>2</sup>

Klimatske promjene uzorkovane emisijom CO<sub>2</sub> potaknule su znanstvenike u smjeru razvijanja zelene kemije i alternativnih goriva. Vodik se pokazao kao jedan od najboljih kandidata u tu svrhu. Kako bi se takva tehnologija mogla razvijati dalje, potrebni su materijali koji imaju mogućnost skladištenja vodika.<sup>3</sup> U tu svrhu su se dobrima pokazale metaloorganske mreže zbog sposobnosti adsorbiranja, skladištenja i otpuštanja vodika. Vežanje vodika na metaloorganske mreže temelji se na fizisorpciji.<sup>2</sup> Pokazano je da odabir organskih liganda ne utječe na mogućnost vežanja vodika, ali volumen i veličina pora utječu.<sup>5</sup> Posljednjih godina zbog velikog zagađenja ispušnim plinovima, pogotovo ugljikovim(IV) oksidom, metaloorganske mreže su zaokupirale znanstvenu zajednicu zbog svojih vrlo dobrih svojstava i kao moguće rješenje za vežanje štetnog CO<sub>2</sub>.<sup>2</sup> Tako su sintetizirani MOF-ovi koji imaju mogućnost reverzibilnog vežanja CO<sub>2</sub>.<sup>4</sup>

Metaloorganske mreže su također našle primjenu u katalizi, osobito heterogenoj katalizi.<sup>2</sup> Heterogeni katalizatori imaju mogućnost vežanja molekula, cijepanja i stvaranja veza. Većina kemijskih reakcija u industriji (automobilska industrija) se odvija upravo ovim putem,



na čvrstim površinama.<sup>12</sup> Najčešće korišteni katalizatori su oni poroznih struktura, a pore su molekularnih dimenzija kako bi se ostvarila selektivnost prema obliku i veličini. Prednost katalizatora koji koriste metaloorganske mreže su velika površina i velika gustoća aktivnih mjesta na površini što čini katalizator vrlo efikasnim.<sup>2</sup> Osim adsorpcije plinova, metaloorganske mreže mogu adsorbirati i tekućine, kao što je gorivo, pri čemu se adsorbiraju spojevi sumpora i dušika iz goriva. S obzirom na svojstvo podešavanja i prilagođavanja veličina pora, te veliku površinu, MOF-ovi predstavljaju idealan materijal za odvajanje malih molekula.<sup>5</sup> Proučavano je i skladištenje otrovnih plinova kao što su amonijak, acetilen i klor.<sup>4</sup> Primjena metaloorganskih mreža moguća je i u biomedicini, u terapijama, za postavljanje dijagnoza i kao nosači lijekova. Mogu se dizajnirati da „odgovaraju“ na toplinske, svjetlosne i magnetske podražaje.<sup>5,6</sup>

## 2.2. Cink

Cink je prijelazni element koji pripada četvrtoj periodi i dvanaestoj skupini periodnog sustava elemenata, plavkasto-bijele je boje, gustoće  $7,14 \text{ g cm}^{-3}$  i električne vodljivosti  $0,167 \text{ S m}^{-1}$  pri 298 K. Kristalizira po tipu heksagonske guste slagaline.<sup>1</sup> Elektronska konfiguracija elementarnog cinka je  $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$ , a elektronska konfiguracija oksidacijskog stanja cinka u kojem se cink u prirodi najčešće nalazi, Zn(II), je  $[\text{Ar}]3d^{10}$ . U prirodi se cink može naći u obliku 5 izotopnih vrsta, redom:  $^{64}\text{Zn}$  (48,89 %),  $^{66}\text{Zn}$  (27,81 %),  $^{67}\text{Zn}$  (4,11 %),  $^{68}\text{Zn}$  (18,57 %) i  $^{70}\text{Zn}$  (0,62 %).<sup>13,14</sup>

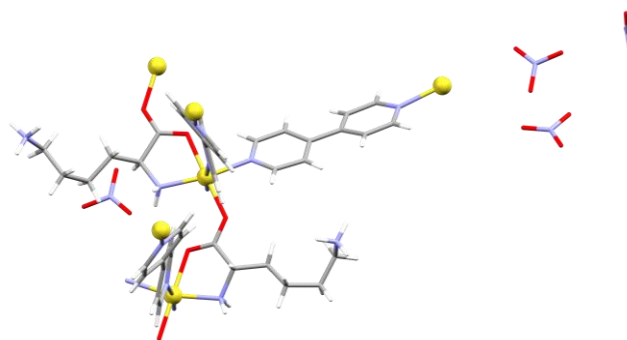
Zbog  $d^{10}$  elektronske konfiguracije, spojevi cinka(II) su dijamagnetični i bezbojni<sup>15</sup> i imaju tendenciju stvaranja velikog broja kompleksnih spojeva s *O*-, *S*-, *N*- donorskim ligandima što ima velik utjecaj na kompleksiranje cinka i aminokiselina u enzimima i proteinima te s pseudohalogenidima, halogenidima i cijanidom.<sup>13</sup> Prema teoriji tvrdih i mekih kiselina i baza (engl. *hard and soft acid and base*, HSAB)  $\text{Zn}^{2+}$  je na granici između tvrdog i mekog iona.<sup>15,16</sup>

Stabilizacija kristalnim poljem ne postoji zbog popunjene *d*-orbitale, a koordinacijski broj ovisi o veličini cinkovog(II) kationa i o steričkim smetnjama liganada. Koordinacijski brojevi cinka(II) su u rasponu od 2 do 8. Zbog popunjene *d*-orbitale kompleksiranjem cinkova(II) kationa često nastaju spojevi tetraedarske geometrije, koordinacijskog broja 4.<sup>17</sup> Cink također tvori kompleksne spojeve s koordinacijskim brojem 5 i 6, trigonsko-bipiramidalne, kvadratno-piramidalne i oktaedarske geometrije.<sup>13</sup>

Cink je element koji je poznat po svojoj prisutnosti u velikom broju enzima nužnih za odgovarajuće biokemijske reakcije, važne za žive organizme u kojima može imati katalitičku ili strukturnu ulogu.<sup>14</sup> U biološkim sustavima (u enzimima, proteinima) najčešća je tetraedarska koordinacija cinka.<sup>13</sup> Između ostalog, cink ima primjenu u proizvodnji baterija te kao sredstvo protiv korozije željeza i čelika.<sup>13</sup>

### 2.3. Koordinacijski spojevi cinka(II) s aminokiselinama i 4,4'-bipiridinom

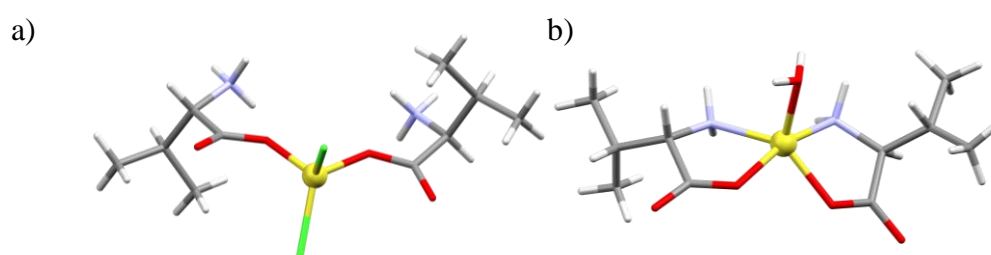
U bazi podataka kristalnih struktura organskih i organometalnih spojeva (engl. *Cambridge Structural Database*, CSD)<sup>18</sup> nađeno je 1542 skupova podataka koji sadrže cink i 4,4'-bipiridin. Pronađeno je 53 skupova podataka koji predstavljaju kompleksne spojeve bilo kojeg prijelaznog metala, bilo koje aminokiseline i 4,4'-bipiridina te 12 kristalnih struktura koje predstavljaju kompleksne spojeve cinka(II), bilo koje aminokiseline i 4,4'-bipiridina. Od ovih 12 struktura je samo jedna 3D metaloorganska mreža koja uz cink i 4,4'-bipiridin sadrži i aminokiselinu L-lizin (HLys) formule  $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-HLys})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$ .  $\text{Zn}^{2+}$  je u tom MOF-u oktaedarski koordiniran s tri 4,4'-bipiridina, dva L-lizinata (gdje je jedan L-lizinat koordiniran didentatno (preko atoma kisika iz karboksilatne skupine i atoma dušika iz amino-skupine), a drugi L-lizinat je koordiniran monodentatno preko atoma kisika iz karboksilatne skupine). Ligand 4,4'-bipiridin i L-lizinat ponašaju se kao premošćujući ligandi (slika 2). Amino-skupina u bočnom ogranku L-lizinata je protonirana. Nije pronađena niti jedna struktura koja sadržava cink, aminokiselinu serin ili treonin te 4,4'-bipiridin.



Slika 2. Prikaz 3D MOF-a  $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-HLys})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$  (uklonjene su kristalizacijske molekule otapala radi preglednosti). Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni (kuglice), plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

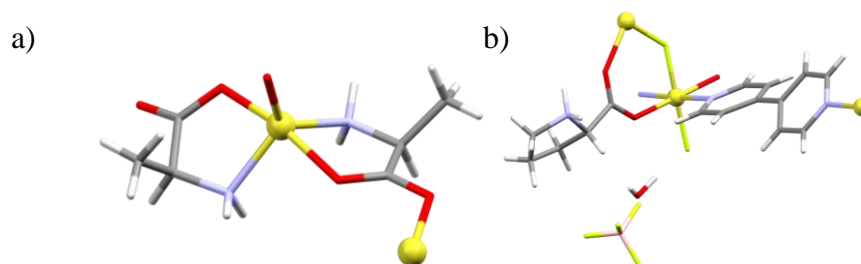
### 2.3.1. Koordinacijski spojevi cinka(II) s aminokiselinama

Aminokiseline se mogu vezati kao ligandi za cinkov(II) ion u kompleksnim spojevima na nekoliko načina. Najčešći su monodentatni način vezanja preko atoma kisika iz karboksilatne skupine te didentatni način vezanja preko atoma kisika iz karboksilatne skupine i atoma dušika iz amino-skupine, pri čemu nastaju peteročlani *O,N*-kelatni prsteni. Monodentatno preko atoma kisika iz karboksilatne skupine na cinkov(II) ion vežu se valin (HVal) (slika 3a),<sup>20</sup> leucin,<sup>21</sup> glicin,<sup>22</sup> alanin,<sup>23</sup> metionin,<sup>24</sup> prolin,<sup>25</sup> histidin<sup>26</sup>. Didentatno preko atoma dušika iz amino-skupine i atoma kisika iz karboksilatne skupine na cinkov(II) ion vežu se arginin,<sup>27</sup> treonin,<sup>28</sup> valin (HVal) (slika 3b),<sup>29</sup> tirozin,<sup>30</sup> glicin,<sup>31</sup> izoleucin,<sup>32</sup> fenilalanin,<sup>32</sup> metionin,<sup>33</sup> asparagin<sup>34</sup>.



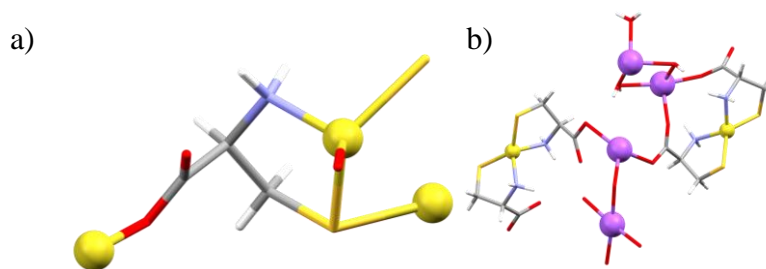
Slika 3. a) Monodentatni način vezanja valina u kompleksnom spoju  $[\text{ZnCl}_2(\text{HVal})_2]$ , b) didentatni način vezanja valinata u kompleksnom spoju  $[\text{Zn}(\text{Val})_2(\text{H}_2\text{O})]$ . Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni (kuglice), plavom bojom dušikovi atomi, zelenom bojom klorovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

Aminokiselina može koordinirati jedan ion cinka(II) preko jednog atoma kisika iz karboksilatne skupine, a susjedni ion cinka(II) preko drugog kisikovog atoma iz karboksilatne skupine, tako da aminokiselina premošćuje dva cinkova(II) iona. Također, i tu postoje dva načina vezanja u kojima se aminokiselina veže didentatno preko atoma dušika iz amino-skupine i atoma kisika iz karboksilatne skupine, dok s drugim kisikovim atomom iz karboksilatne skupine premošćuje dva cinkova(II) iona. Tako se vežu tirozin,<sup>35</sup> glicin,<sup>36</sup> lizin,<sup>37</sup> triptofan,<sup>38</sup> fenilalanin,<sup>32</sup> alanin (Ala) (slika 4a),<sup>39</sup> asparagin,<sup>40</sup> metionin,<sup>41</sup> tirozin,<sup>42</sup> serin,<sup>43</sup> i glutamin<sup>44</sup>. Drugi način u kojem je aminokiselina vezana monodentatno preko jednog atoma kisika iz karboksilatne skupine, dok s drugim atomom kisika iz karboksilatne skupine premošćuje dva cinkova(II) iona i na taj način se vežu prolin (HPro) (slika 4b)<sup>44</sup> i glicin<sup>45</sup>.

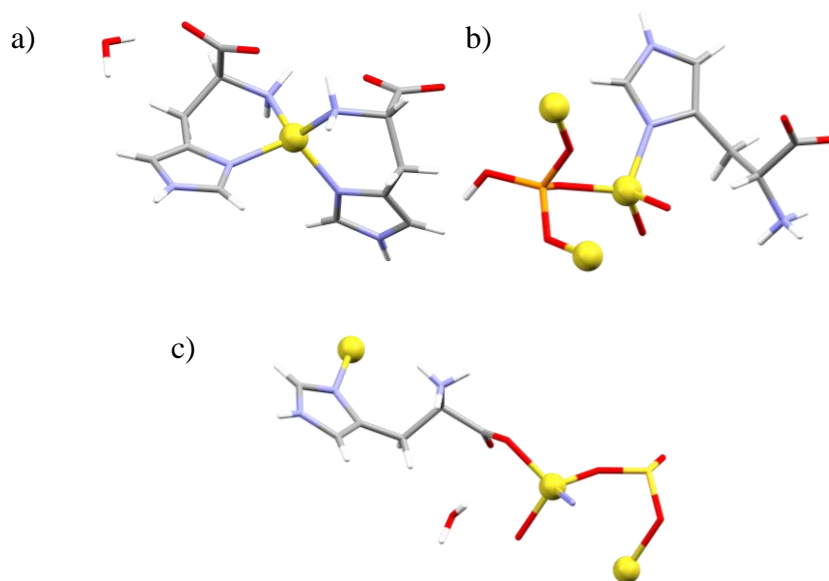


Slika 4. a) Premošćujući način vezanja alaninata u kompleksnom spoju  $[\text{Zn}(\text{Ala})_2]_n$ , b) premoščujući način vezanja prolina u kompleksnom spoju  $\{[\text{Zn}(\mu\text{-F})(\text{HPro})(4,4'\text{-bipy})][\text{BF}_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ . Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni (kuglice), plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

Aminokiseline se mogu vezati na cinkov(II) ion bočnim ogrankom, tako se veže cistein ( $\text{H}_2\text{Cys}$ ) preko atoma dušika iz amino skupine i atoma sumpora iz bočnog ogranka koji tvore *S,N*-kelatni peteročlani prsten, a atom kisika iz karboksilatne skupine i atom sumpora iz bočnog ogranka premoščuju dva cinkova(II) iona (slika 5a).<sup>46</sup> Cistein se može vezati i didentatno preko atoma sumpora iz bočnog ogranka i atoma dušika iz amino-skupine pri čemu nastaje peteročlani kelatni prsten (slika 5b).<sup>47</sup> Histidin (HHis) se može vezati na cinkov(II) ion preko atoma dušika iz amino-skupine i atoma dušika iz imidazolne skupine bočnog ogranka pri čemu nastaje *N,N'*-šesteročlani kelatni prsten (slika 6a).<sup>48</sup> Kod histidina moguće je vezanje i samo preko atoma dušika iz imidazolnog bočnog ogranka (slika 6b),<sup>49</sup> te je moguće vezanje kod kojeg atom kisika iz karboksilatne skupine i atom dušika iz imidazolne skupine premoščuje dva cinkova(II) iona (slika 6c).<sup>50</sup>

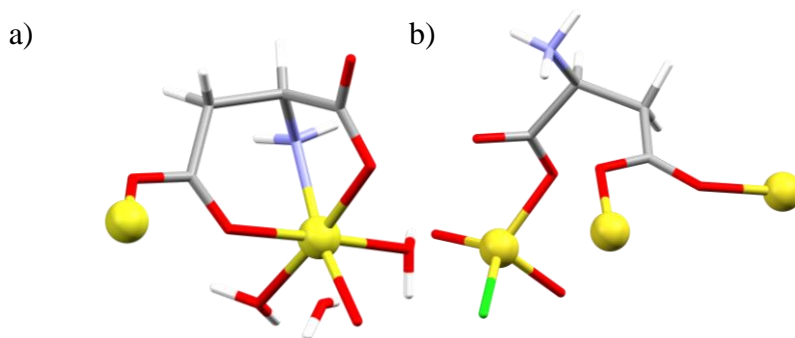


Slika 5. a) Vezanje preko atoma dušika iz amino-skupine i atoma sumpora iz bočnog ogranka cisteinata u kompleksnom spoju  $[\text{Zn}(\text{HCys})_2]_n$ , b) vezanje preko atoma dušika iz amino-skupine i sumpora iz bočnog ogranka cisteinata u kompleksnom spoju  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{Cys})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni (kuglice) i sumporovi atomi (štapićasti oblik), plavom bojom dušikovi atomi, ljubičastom bojom natrijevi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)



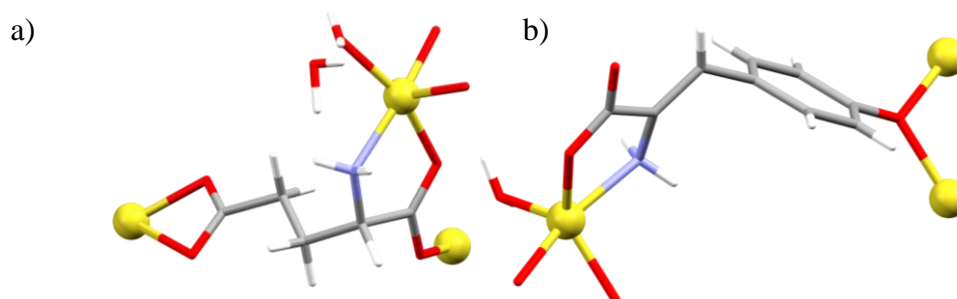
Slika 6. a) Vezanje preko atoma dušika iz amino-skupine i atoma dušika iz bočnog ogranka histidinata u kompleksnom spoju  $[\text{Zn}(\text{His})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , b) vezanje preko dušika iz bočnog ogranka histidina u kompleksnom spoju  $[\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{HHis})]$ , c) vezanje preko atoma kisika iz karboksilatne skupine i atoma dušika iz bočnog ogranka histidina u kompleksnom spoju  $[\text{Zn}_2(\text{SO}_3)(\text{HHis})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni (kuglice) i sumporovi atomi (štapićasti oblik), plavom bojom dušikovi atomi, narančastom bojom fosforovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

Asparaginska kiselina ( $H_2Asp$ ) se može vezati tridentatno preko atoma dušika iz amino-skupine, atoma kisika iz karboksilatne skupine, te atoma kisika iz karboksilatne skupine bočnog ogranka, dok se drugi atom kisika iz karboksilatne skupine bočnog ogranka veže premošćujuće (slika 7a),<sup>51</sup> a može se vezati i preko atoma kisika iz karboksilatne skupine na dva odvojena cinkova(II) iona te preko atoma kisika iz bočnog ogranka na treći cinkov(II) ion (slika 7b).<sup>52</sup>



Slika 7. a) Tridentatni način vezanja aspartata u kompleksnom spoju  $\{[Zn(\mu-Asp)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ , b) tridentatni način vezanja aspartata u kompleksnom spoju  $[Zn(HAsp)Cl]$ . Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni (kuglice), plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

Glutaminska kiselina ( $H_2Glu$ ) se veže na cinkov(II) ion preko atoma dušika iz amino-skupine, jednog atoma kisika iz karboksilatne skupine koji tvore peteročlani *N,O*-kelatni prsten, pri čemu je drugi atom kisika premošćujući, a atom kisika iz bočnog ogranka također se veže na cinkov(II) ion (slika 8a).<sup>53</sup> Kod tirozina ( $H_2Tyr$ ) je isti način vezanja samo što drugi atom iz karboksilatne skupine nije premošćujući (slika 8b).<sup>54</sup>



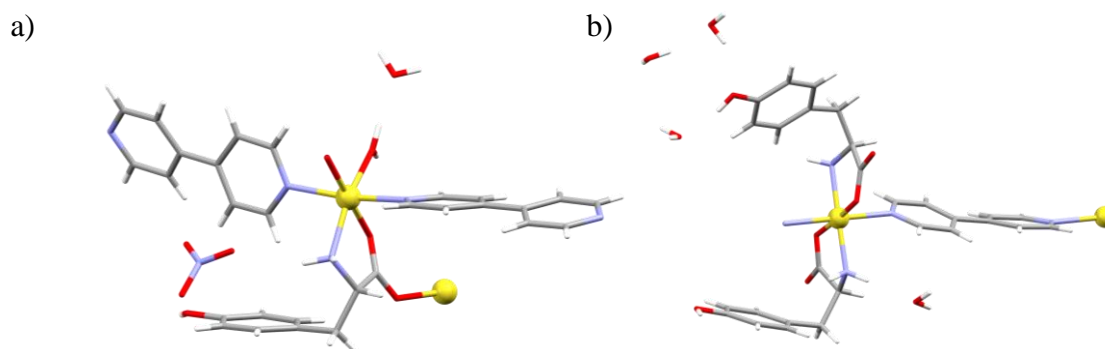
Slika 8. a) Vezanje preko atoma dušika iz amino-skupine, jednog atoma kisika iz karboksilatne skupine i dva atoma kisika iz bočnog ogranka glutamata u kompleksnom spoju  $[\text{Zn}(\text{Glu})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , b) vezanje preko atoma dušika iz amino-skupine, jednog atoma kisika iz karboksilatne skupine i atoma kisika iz bočnog ogranka tirozinata u kompleksnom spoju  $[\text{Zn}(\text{Tyr})(\text{H}_2\text{O})]$ . Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni (kuglice), plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

### 2.3.2. Metaloorganske mreže cinka(II) s heterocikličkim bazama i aminokiselinama

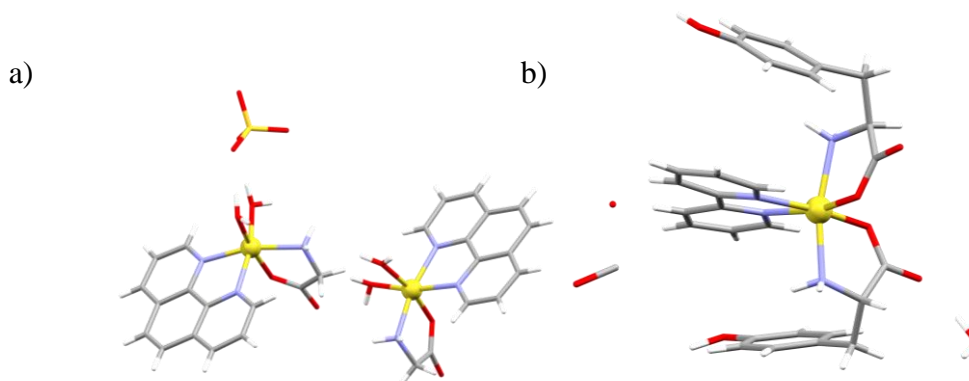
Heterociklička baza 4,4'-bipiridin je često korišten linker u metaloorganskim mrežama. Iako je rigidne strukture, piridilne skupine mogu se rotirati oko centralne C–C veze, ali to ne utječe na orijentaciju slobodnih elektronskih parova, stoga se 4,4'-bipiridin smatra premošćujućim ligandom rigidne strukture. Rigidnost strukture može pomoći u predviđanju geometrija, a postojanje dva vezna mjesta u divergentnom (egzo) položaju daje mogućnost stvaranja šupljina molekularnih dimenzija.<sup>55</sup>

Sa solima prijelaznih metala (bakra, cinka, kobalta, kadmija, nikla, mangana, željeza i srebra) 4,4'-bipiridin može stvarati mreže koje mogu biti jednodimenzijske, dvodimenzijske ili trodimenzijske. Za sintezu takvih metaloorganskih mreža osim 4,4'-bipiridina i soli prijelaznih metala, potrebna su i odgovarajuća otapala za kristalizaciju. Često je vrlo teško pronaći optimalne uvjete za kristalizaciju takvih spojeva a jedan od razloga vjerojatno je jako slaba topljivost spojeva koordinacijskih polimera.<sup>55</sup>

4,4'-Bipiridin (4,4'-bipy) može se na cinkov(II) ion vezati monodentatno preko jednog atoma dušika (slika 9a),<sup>42</sup> ili tako da premošćuje dva cinkova(II) iona (slika 9b),<sup>30</sup> a ostale heterocikličke baze kao što su 1,10-fenantrolin (phen) (slika 10a)<sup>56</sup> i 2,2'-bipiridin (2,2'-bipy) (slika 10b)<sup>57</sup> vežu se didentatno na cinkov(II) ion preko atoma dušika pri čemu nastaju peteročlani *N,N'*-kelatni prsteni.



Slika 9. a) Monodentatni način vezanja 4,4'-bipiridina u kompleksnom spoju  $\{[Zn(HTyr)(4,4'-bipy)_2(H_2O)]NO_3 \cdot 2H_2O\}_n$ , b) premošćujući način vezanja 4,4'-bipiridina u kompleksnom spoju  $\{[Zn(HTyr)_2(\mu-4,4'-bipy)] \cdot 4H_2O\}_n$ . Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni (kuglice), plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)



Slika 10. a) Didentatni način vezanja 1,10-fenantrolina u kompleksnom spoju  $[Cu(Gly)(phen)(H_2O)_2]_2(SO_4)$  (uklonjene su kristalizacijske molekule vode radi preglednosti), b) didentatni način vezanja 2,2'-bipiridina u kompleksnom spoju  $[Zn(Tyr)_2(2,2'-bipy)]_2 \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$ . Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni (kuglice), plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

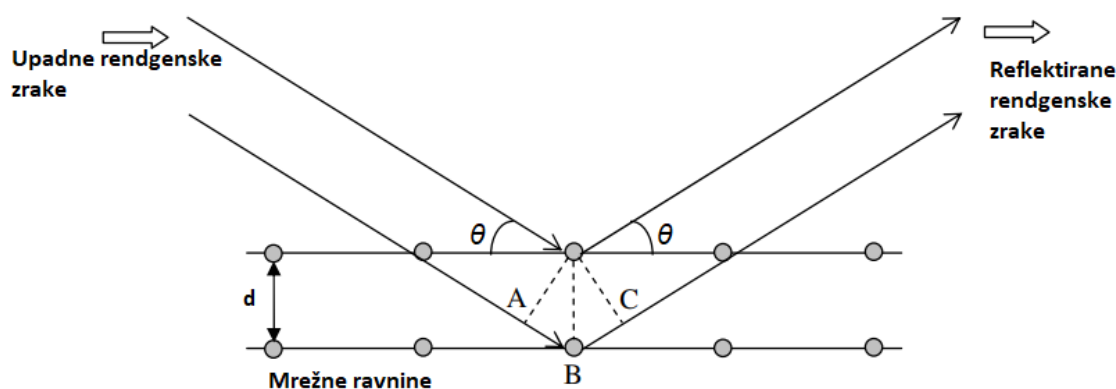


## 2.4. Metode identifikacije

### 2.4.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na kristalnim tvarima

Strukturalna analiza kristalnih uzoraka najčešće se temelji na difrakciji rendgenskih zraka, otkrivenih 1895. godine.<sup>58</sup> No, za proučavanje kristalnih tvari mogu se također koristiti elektronska i neutronska difrakcija. Elektronska difrakcija najčešće se upotrebljava za strukturalnu analizu jako malih jediničnih kristalnih uzoraka te površina čvrstih tvari, dok se neutronska difrakcija najčešće koristi za određivanje položaja lakih atoma i za proučavanje magnetskih svojstava kristalnih uzoraka.

Rendgensko zračenje je zračenje vrlo male valne duljine, između 10 i 100 pm, koje odgovara redu veličine razmaka atoma u kristalu, a do difrakcije dolazi kada rendgensko zračenje interagira s elektronima atoma u kristalnoj rešetki. Intenzitet raspršenog zračenja ovisi o broju elektrona u atomu.<sup>13,59</sup>



Slika 10. Shematski prikaz difrakcije upadnih rendgenskih zraka na kristalnoj rešetki<sup>60</sup>

Prema slici 10, vidljivo je kako rendgenske zrake određene valne duljine padaju na mrežne ravnine međumrežnog razmaka  $d$  u kristalu pod kutom  $\theta$  i dolazi do refleksije zraka isto pod kutem  $\theta$ .<sup>61</sup> Konstruktivna interferencija događa se kada je razlika u putu zraka jednaka cjelobrojnom višekratniku valnih duljina,  $\lambda$ .<sup>62</sup> Difrakcija predstavlja raspršenje i interferenciju rendgenskog zračenja, a najjednostavnije se može opisati Braggovim zakonom koji glasi:<sup>61</sup>

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

Jednadžba 1. Braggov zakon kojim su povezani valna duljina upadnog zračenja ( $\lambda$ ), kut upadnog zračenja ( $\theta$ ) i razmak između mrežnih ravnina kristalne rešetke ( $d$ ),  $n$  je cijeli broj.<sup>61</sup>

S obzirom na vrstu uzorka koji je podvrgnut analizi, difrakcijske metode dijele se na difrakciju na jediničnom kristalu i difrakciju na polikristalnom uzorku (prahu). Rendgenska difrakcija na jediničnom kristalu omogućuje određivanje molekulske i kristalne strukture analizirane kristalne tvari. Jedinični kristali za rendgensku strukturnu analizu moraju biti odgovarajuće veličine i kvalitete kako bi se mogli analizirati. Strukturna analiza jediničnog kristala obično se sastoji od nekoliko koraka:

1. Odabir prikladnog jediničnog kristala koji će zadovoljiti svojom veličinom (najčešće od 0,1 – 0,5 mm) i kvalitetom (bez vidljivih oštećenja),
2. Centriranje jediničnog kristala tako da je tijekom mjerenja uvijek u snopu rendgenskog zračenja,
3. Preliminarno prikupljanje difrakcijskih maksimuma i pronalaženje parametara jedinične ćelije,
4. Prikupljanje i redukcija difrakcijskih podataka, tijekom kojih kristal rotira na goniometru,
5. Rješavanje faznog problema i utočnjavanje kristalne strukture,
6. Evaluacija kristalne strukture i njezina vizualizacija.<sup>63</sup>

Kao izvori rendgenskog zračenja najčešće se koriste rendgenske cijevi, koje mogu biti klasične rendgenske cijevi, rendgenske cijevi s rotirajućom anodom ili rendgenske cijevi s anodom u rastaljenom stanju. Rendgenska cijev sadrži katodu koja je izvor elektrona koji pod utjecajem razlike potencijala između katode i anode ubrzavaju prema anodi, pri čemu sudarom tih elektrona s atomima anode nastaje rendgensko zračenje. Najveći dio kinetičke energije elektrona se pretvara u toplinu te se anoda mora hladiti (najčešće vodom), a rendgenske zrake izlaze iz cijevi kroz berilijeve prozorčice. Osim rendgenskih cijevi, kao izvori rendgenskog zračenja mogu se koristiti i sinkrotroni.<sup>64</sup>

Difraktometar, uređaj koji se koristi za izvođenje eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu sastoji se od: goniometra, detektora, nosača uzorka, rendgenske cijevi s monokromatorom, računala, generatora visokog napona i sustava za hlađenje rendgenske cijevi. U rendgenskoj cijevi zagrijavanjem se emitiraju elektroni koji udaraju o anodu određenog materijala te izbijaju elektrone unutarnje ljuske pri čemu nastaje karakterističan rendgenski spektar čije su najintenzivnije komponente  $K_\alpha$  i  $K_\beta$ . Za difrakcijski eksperiment se koristi monokromatsko zračenje  $K_\alpha$  pa je potrebno izdvojiti  $K_\beta$  komponentu i

karakteristično zračenje pomoću monokromatora ili filtera. Dobivene monokromatske zrake prolaze kroz kolimator te se usmjeravaju na uzorak na nosaču pričvršćenom na glavu goniometra. Kada geometrija upadnih zraka zadovoljava Braggov zakon dolazi do konstruktivne interferencije, detektor bilježi i obrađuje signal te šalje podatke računalu. Najčešće se koriste četverokružni goniometri te se kristal pomiče tijekom mjerenja za kutove  $\kappa$ ,  $\varphi$  i  $\omega$ , a detektor za kut  $2\theta$ . Moderni difraktometri najčešće sadrže 2D (površinski) detektor.<sup>63</sup>

Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku najčešće se primjenjuje u svrhu identifikacije kristalnih tvari (faza), tj. u svrhu kvalitativne fazne analize. Kako analizirana tvar može postojati u različitim kristalnim fazama, tako će i različite faze dati različite difraktogramе. Stoga se ova tehnika primjenjuje za razlikovanje faza. Difrakcija na polikristalnom uzorku naziva se još i „otisak prsta“ polikristalnog uzorka.<sup>15</sup> Polikristalni uzorci sastoje se od velikog broja malih kristala koji leže u različitim orijentacijama i u interakciji s rendgenskim zračenjem raspršuju zračenje u svim smjerovima. Metoda difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku može se koristiti i u svrhu rješavanja strukture te se tom metodom može raditi i kvantitativna fazna analiza, određivanje prosječne veličine kristalita i proučavati stres i tekstura različitih kristalnih uzoraka.

Signali na difrakcijskoj slici nazivaju se Braggovi ili difrakcijski maksimumi, linije ili refleksi. Instrument za difrakciju na polikristalnom uzorku sadrži sve komponente kao i difraktometar za jedinične kristale, jedino što ima različit goniometar. Difraktometar može imati Bragg-Brentano geometriju (refleksijsku geometriju), geometriju s paralelnim snopom ili transmisijisku geometriju. Većinom se za kvalitativnu i kvantitativnu faznu analizu koristi Bragg-Brentano geometrija koja nudi visoku razlučivost, no zahtjeva pažljivo pripremanje uzoraka koji mora biti točno određene visine. Difraktometar s paralelnim snopom omogućuje mjerenje difrakcijskih položaja bez obzira na visinu i oblik uzorka.<sup>65,66</sup>

#### 2.4.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je instrumentna metoda za detekciju i identifikaciju funkcijskih skupina prisutnih u molekuli. Područje infracrvenog (engl. *infrared*, IR) zračenja obuhvaća valne brojeve od otprilike 12500 do 20  $\text{cm}^{-1}$ . Ovo područje možemo podijeliti na bliski, srednji i daleki IR. Apsorpcijski IR spektar nastaje apsorpcijom zračenja u IR području. Molekule mogu apsorbirati infracrveno zračenje određenih energija, prilikom čega prelaze u pobuđeno vibracijsko stanje. Do apsorpcije dolazi ako se energija, odnosno frekvencija zračenja podudara s frekvencijom vibracije molekule.

Veze koje mogu apsorbirati IR zračenje posjeduju dipolni moment koji se mijenja kao funkcija vremena, a veze koje ne mogu apsorbirati zračenje nemaju promjenjivi dipolni moment, te se nazivaju simetrične veze. Takve su veze između atoma H–H u molekuli H<sub>2</sub>, ili Cl–Cl u molekuli Cl<sub>2</sub>, ili nekoj drugoj dvoatomnoj molekuli. Svaka veza ima svoju karakterističnu frekvenciju vibracije, a jedna veza u različitim molekulama ima različito okruženje koje utječe na samu vibraciju, tako da dvije različite molekule nikad neće imati isti IR spektar.<sup>67</sup> Zbog vrlo male vjerojatnosti apsorpiranja dva različita spoja pri istim frekvencijama, može se reći kako je IR spektar „otisak prsta“ molekule, a područje valnih brojeva između 600 i 1400 cm<sup>-1</sup> u IR spektru koje sadrži složene vibracije naziva se „otisak prsta“ (engl. *fingerprint*).<sup>68</sup>

Rezultat analize infracrvenom spektroskopijom je infracrveni spektar, tj. grafički prikaz transmitancije (%) u ovisnosti o valnom broju zračenja (cm<sup>-1</sup>).

Frekvenciju vibracije (jednadžba 2), kao što vidimo, određuje jačina veze (konstanta sile  $k$ ) i masa atoma sa svake strane veze ( $\mu$ , reducirana masa). Što je veza jača (što je veća konstanta sile  $k$ ) vrpce se nalaze pri višim valnim brojevima, a što je masa atoma ( $\mu$ , reducirana masa) u vezi veća to se vrpce nalaze pri manjim valnim brojevima (jednadžba 3).<sup>67</sup>

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2)$$

Jednadžba 2. Ovisnost frekvencije vibracije veze  $\nu$  o konstanti sile  $k$  i reduciranoj masi atoma  $\mu$ .<sup>67</sup>

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

Jednadžba 3. Ovisnost valnog broja  $\tilde{\nu}$  o konstanti sile  $k$  i reduciranoj masi atoma  $\mu$ .<sup>67</sup>

Infracrvenom spektroskopijom mogu se analizirati kruti, tekući i plinoviti uzorci. Čvrsti uzorci mogu biti pripremljeni kao pastile alkalijevih halogenida, najčešće kao KBr pastila, zatim se može pripremiti kao suspenzija u parafinskom ulju (Nujol) koja se smješta između dviju pločica načinjenih od soli, ili se može pripremiti tako da se čvrsti uzorak otopi u organskom otapalu, najčešće CCl<sub>4</sub>, koje ne apsorbira u promatranome području. Tekući uzorci se pripremaju kao tanki filmovi koji se smještaju između dviju pločica od soli, KBr ili NaCl. Plinoviti uzorci se smještaju u dulje plinske kivete, s nizom zrcala koja višestruko reflektiraju zraku prije izlaska iz kivete i pojačavaju apsorpciju.<sup>68</sup> U novije vrijeme koristi se neinvazivna

tehnika prigušene totalne refleksije (engl. *attenuated total reflection*, ATR) koja se temelji na mjerenju totalne unutarnje refleksije, tj. mjeri se interakcija totalno reflektirane zrake koja dolazi iz optički gušćeg medija (ATR kristala) s optički rijedim medijem (uzorak). ATR kristal je element načinjen od materijala koji ne apsorbira IR zračenje i ima vrlo visoki indeks loma (ZnS, Si, Ge, dijamant). Metoda je nedestruktivna, a prednosti korištenja ove metode su vrlo jednostavna i brza priprema uzorka, mogućnost snimanja raznih uzoraka bez obzira na agregacijsko stanje (mogućnost snimanja vodenih otopina), dobra ponovljivost mjerenja.<sup>69</sup>

#### 2.4.3. Termogravimetrijska analiza

Skupina metoda pomoću kojih se prati određeno svojstvo uzorka u funkciji vremena i/ili temperature pri čemu je tvar podvrgnuta programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi nazivaju se metode termičke analize. Jedna od takvih metoda je i termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetric analysis*, TGA) u kojoj se prati promjena mase uzorka tijekom zagrijavanja, tj. masa uzorka je funkcija temperature ili vremena.

Uzorak može biti zagrijavan uz stalnu promjenu temperature ili izotermnim programom u kojem se mjerenje izvodi pri stalnoj temperaturi. Ovisno o informaciji koja nas zanima, odabire se željeni temperaturni program zagrijavanja uzorka. Osim temperature, vrsta atmosfere u kojoj se odvija eksperiment također ima važnu ulogu na konačan rezultat. Atmosfera može biti oksidirajuća/korozivna, reaktivna ili inertna.

Rezultati termogravimetrijske analize prikazuju se termogravimetrijskom krivuljom (TGA krivulja) u kojoj je prikazana ovisnost mase ili postotka mase o vremenu ili temperaturi, ili 1. derivacijom TGA krivulje (DTGA) koja nam pomaže u slučajevima kada koraci termičkog raspada nisu dobro razlučeni i preko svojih minimuma olakšava detekciju. Procesi u kojima se mijenja masa uzorka su: isparavanje hlapljivih komponenti, sušenje, apsorpcija i desorpcija plinova i vlage, gubitak vode prilikom kristalizacije, oksidacija metala na zraku i s kisikom, oksidativna razgradnja organskih tvari na zraku i s kisikom, termička razgradnja u inertnoj atmosferi prilikom čega se razvijaju plinovi (ako se radi o organskim tvarima onda se to naziva piroliza).<sup>70</sup> Termogravimetrijska analiza pomaže i u otkrivanju da li se molekule otapala nalaze u kristalnoj rešetki spoja i da li su jače ili slabije vezane.<sup>15</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Korištene kemikalije

Za sintezu metaloorganskih mreža korišteni su:

- Heterociklička baza: 4,4'-bipiridin;
- Aminokiseline: L-treonin, L-serin;
- Spojevi cinka: cinkov(II) nitrat heksahidrat; cinkov(II) oksid;
- Otapala: voda, *N,N*-dimetilformamid (DMF), metanol, piridin;
- Ostali spojevi: natrijev hidroksid.

Sve korištene kemikalije su stabilne i korištene bez dodatnog pročišćavanja. Cinkov(II) oksid je dodatno analiziran difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku kako bi se utvrdila čistoća (slika D1).

### 3.2. Sinteza i rendgenska strukturna analiza metaloorganskih mreža cinka(II), 4,4'-bipiridina i aminokiseline (L-serina ili L-treonina)

Otopinskom sintezom pri temperaturi od 150 °C, uz zagrijavanje od 30 do 45 minuta pripremljene su četiri metaloorganske mreže:  $\{[\text{Zn}_4(\mu\text{-Thr})_4(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-bipy})_4(\text{DMF})](\text{NO}_3)_4(\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**1** i **2**),  $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Thr})(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**),  $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Ser})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2(\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**4**). U svakoj sintezi korišteni su cinkov(II) nitrat heksahidrat, 4,4'-bipiridin, aminokiselina (L-treonin ili L-serin) i natrijev hidroksid, a kao otapala korištena su čista otapala (voda, *N,N*-dimetilformamid (DMF), metanol, piridin) ili smjese otapala (voda i DMF, voda i metanol, voda i piridin, metanol i DMF, piridin i DMF, te smjesa voda, metanol i DMF).

Za najstabilniji MOF **3** provedena je i mehanokemijska sinteza u teflonskim posudicama volumena 14 mL s jednom kuglicom promjera 8 mm za svaku sintezu u vibracijskom mlinu Retch MM200, uz frekvenciju od 25 Hz. Korištena je metoda suhog mljevenja, tj. NG metoda (engl. *neat grinding*) i metoda u kojoj je dodana minimalna količina otapala, tj. LAG metoda (engl. *liquid assisted grinding*). Parametar  $\eta$  (jednadžba 4) iznosio je 0,1.

$$\eta = \frac{V(\text{otapalo})/\mu\text{L}}{m(\text{reaktant})/\text{mg}} \quad (4)$$

Jednadžba 4.  $\eta$  parametar u mehanokemijskom eksperimentu.

### 3.2.1. Priprava metaloorganskih mreža cinka(II) s 4,4'-bipiridinom i L-treoninom

#### Otopinska sinteza spoja $\{[\text{Zn}_4(\mu\text{-Thr})_4(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-bipy})_4(\text{DMF})](\text{NO}_3)_4(\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**1**)

MOF **1** je priređen na četiri različita načina:

1. Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (151,2 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (81,8 mg, 0,5 mmol), L-treonin (60,0 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 20 mL DMF-a, te je dodano 100  $\mu\text{L}$  NaOH ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 45 minuta na 150 °C nakon čega je temperatura podignuta na 200 °C. Zagrijavanjem na 200 °C reaktanti su se u potpunosti otopili, a vidljiva je promjena boje otopine iz bezbojne u blago žutu, koja je postupno išla prema intezivnoj žutoj boji. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastaje bezbojni kristalni produkt MOF-a **1**, čiji jedinični kristali su bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu. Osnovni kristalografski podaci MOF-a **1** prikazani su u tablici 1.
2. Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (150,6 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (79,6 mg, 0,5 mmol), L-treonin (61,5 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 15 mL DMF-a i 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  te je dodano 100  $\mu\text{L}$  NaOH ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 40 minuta na 150 °C nakon čega je došlo do potpunog otapanja bijelog taloga. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastaje bezbojni kristalni produkt MOF-a **1**, čiji jedinični kristali su bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu.
3. Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (149,8 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (78,7 mg, 0,5 mmol), L-treonin (59,3 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u smjesi 10 mL MeOH i 10 mL DMF, te je dodano 100  $\mu\text{L}$  NaOH ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Dodatkom metanola nastaje mutna mliječna otopina s bijelim talogom, a nakon dodatka DMF-a otopina se razbistrila, te je ostala mala količina bijelog taloga. Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 30 minuta na 150 °C, nakon čega je otopina poprimila blago žutu boju. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastaje bezbojni kristalni produkt MOF-a **1**, čiji jedinični kristali su bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu.

4. Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (148,4 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (77,2 mg, 0,5 mmol), L-treonin (59,7 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u smjesi 10 mL piridina i 10 mL DMF, te je dodano 100  $\mu\text{L}$  NaOH ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 30 minuta na 150 °C nakon čega je i dalje bila prisutna velika količina neotopljenih reaktanata, te je korištena ultrazvučna kupelj kako bi se dobile sitnije čestice taloga i kristala. Nakon ultrazvučnog usitnjavanja otopina je zagrijavana još 15 minuta nakon čega je poprimila žutu boju. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastaje bezbojni kristalni produkt MOF **1**, čiji jedinični kristali su bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu.

#### Otopinska sinteza spoja $\{[\text{Zn}_4(\mu\text{-Thr})_4(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-bipy})_4(\text{DMF})](\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**2**)

MOF **2** je priređen na dva različita načina:

1. Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (150,0 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (81,8 mg, 0,5 mmol), L-treonin (60,0 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 18 mL DMF-a i 2 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , te je dodano 100  $\mu\text{L}$  NaOH ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 50 minuta na 150 °C nakon čega je došlo do potpunog otapanja bijelog taloga s bezbojnim kristalima. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastaje bezbojni kristalni produkt MOF-a **2**, čiji jedinični kristali su bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu. Osnovni kristalografski podaci MOF-a **2** prikazani su u tablici 2.
2. Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (148,0 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (78,8 mg, 0,5 mmol), L-treonin (60,6 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u smjesi 10  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 mL MeOH i 10 mL DMF, te je dodano 100  $\mu\text{L}$  NaOH ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Dodatkom metanola bijeli talog nestaje. Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 30 minuta na 150 °C. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastaje bezbojni kristalni produkt MOF-a **2**, čiji jedinični kristali su bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu.



**Otopinska i mehanokemijska sinteza spoja  $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Thr})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (3)**

Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (147,4 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (77,2 mg, 0,5 mmol), L-treonin (59,7 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 20 mL piridina te je dodano 100  $\mu\text{L}$  NaOH ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Dodatkom NaOH, količina bijelog taloga se smanjila. Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 30 minuta na 150 °C, nakon čega je bila prisutna i dalje velika količina neotopljenih reaktanata, te je korištena ultrazvučna kupelj kako bi se dobile sitnije čestice taloga i kristala. Nakon ultrazvučnog usitnjavanja otopina je zagrijavana još 15 minuta nakon čega je poprimila blago žutu boju. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastaje bezbojni kristalni produkt MOF-a **3**, čiji jedinični kristali su bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu. Osnovni kristalografski podaci MOF-a **3** prikazani su u tablici 3.

Asignirane IR vrpce (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3347,4; 3270,7; 3100,9; 3013,8; 2971; 2930,3; 2657,5; 2323,7; 1651,6; 1604,9; 1536,6; 1493; 1417,6; 1322; 1224,2; 1184,8; 1133,4; 1067,8; 1043,4; 1002,2; 954,22; 904,74; 820,22; 731,81; 664,64; 631,66; 574,48; 524,19; 460,82; 411,1.

U cilju dobivanja MOF-a **3**, provedena je mehanokemijska sinteza u kojoj su korišteni cinkov (II) nitrat heksahidrat, 4,4'-bipiridin, L-treonin i cinkov oksid u stehiometrijskom omjeru 1:5:2:1. Reaktanti su prebačeni u teflonske posudice volumena 14 mL s po jednom čeličnom kuglicom promjera 8 mm. U posudici u kojoj se provodi tekućinom potpomognuta sinteza dodano je 35  $\mu\text{L}$  vode, dok se u drugoj posudici nalaze samo suhi reaktanti. Mehanokemijska sinteza provodi se 15 minuta u vibracijskom mlinu Retsch MM200, uz frekvenciju od 25 Hz. Prema jednadžbi 1, izračunata vrijednost parametra  $\eta$  je 0,1.

## 3.2.2. Priprava metaloorganske mreže cinka(II) s 4,4'-bipiridinom i L-serinom

**Otopinska sinteza spoja  $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Ser})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**4**)**

MOF **4** priređen je na tri različita načina:

1. Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (148,6 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (77,7 mg, 0,5 mmol), L-serin (56,6 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 10 mL DMF-a i 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  te je dodano 100  $\mu\text{L}$  NaOH ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ), nakon čega se talog počeo otapati. Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 30 minuta na 150 °C, nakon čega su se reaktanti otopili. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastaje bezbojni kristalni produkt MOF-a **4**, čiji jedinični kristali su bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu. Osnovni kristalografski podaci MOF-a **4** prikazani su u tablici 4.
2. Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (147,8 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (78,0 mg, 0,5 mmol), L-serin (55,4 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 5 mL DMF-a i 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , te je dodano 100  $\mu\text{L}$  NaOH ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ) nakon čega se talog počeo otapati. Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 30 minuta na 150 °C, nakon čega su se reaktanti otopili. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastaje bezbojni kristalni produkt MOF-a **4**, čiji jedinični kristali su bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu.
3. Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (149,2 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (79,2 mg, 0,5 mmol), L-serin (55,9 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 2 mL DMF-a i 18 mL  $\text{H}_2\text{O}$  te je dodano 100  $\mu\text{L}$  NaOH ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ) nakon čega se talog počeo otapati. Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 30 minuta na 150 °C, nakon čega su se reaktanti otopili. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastaje bezbojni kristalni produkt MOF-a **4**, čiji jedinični kristali su bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu.

### 3.3. Analitičke tehnike

Korištene su instrumentne metode u svrhu analize i karakterizacije dobivenih kompleksnih spojeva. Korištene tehnike su difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu i polikristalnom uzorku, termogravimetrijska analiza, i infracrvena spektroskopija. Većina dobivenih MOF-ova, osim MOF-a **3**, nije stabilna izvan matičnice na zraku.

#### 3.3.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Difrakcijski podaci na jediničnim kristalima MOF-ova **1-4** prikupljeni su na uređaju Rigaku XtaLAB Synergy-S rendgenskom cijevi koja sadrži anodu od bakra s HyPix 6000HE detektorom. Za snimanje je korišteno  $\text{CuK}_\alpha$  zračenje valne duljine 1,54184 Å, na temperaturi od 170 K. Prije skupljanja difrakcijskih podataka odabrani su odgovarajući jedinični kristali pogodni za snimanje koji su zahvaćeni omčom i centrirani. Prvo se prikupljaju preliminarni podaci o difrakcijskim maksimumima, tj. određuju se parametri jedinične ćelije i utvrđuje se da li je kristal dovoljno kvalitetan za daljnje snimanje, ako je, slijedi prikupljanje svih difrakcijskih podataka. Prikupljeni difrakcijski podaci su obrađeni i reducirani pomoću programa CrysAlisPRO,<sup>71</sup> a kristalne strukture su riješene i utočnjene pomoću programskog paketa WinGX.<sup>72</sup> Za rješavanje kristalnih struktura korištene su direktne metode programa SHELXT<sup>73</sup> te su utočnjene metodom najmanjih kvadrata pomoću programa SHELXL.<sup>74</sup> Kristalografski podaci za MOF-ove **1-4** dati su u tablicama 1-4.

Tablica 1. Osnovni kristalografski podaci za MOF 1

Formula spoja	$\{[\text{Zn}_4(\mu\text{-Thr})_4(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-bipy})_4(\text{DMF})](\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$ (1)
Kristalni sustav	triklinski
Prostorna grupa	<i>P1</i>
Broj molekula u jediničnoj ćeliji, <i>Z</i>	2
Parametri jedinične ćelije:	
<i>a</i> / Å	9,9229(1)
<i>b</i> / Å	14,6923(2)
<i>c</i> / Å	15,4893(2)
$\alpha$ / °	100,615(1)
$\beta$ / °	97,958(1)
$\gamma$ / °	95,612(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2180,47(5)
<i>T</i> / K	100
<i>R</i>	0,0886
<i>wR2</i>	0,258
<i>S</i>	1,086
<i>Flackov parametar</i>	0,05(3)
<i>Minimalna rezidualna elektronska gustoća</i> / e Å <sup>-3</sup>	-0,10
<i>Maksimalna rezidualna elektronska gustoća</i> / e Å <sup>-3</sup>	0,10

Tablica 2. Osnovni kristalografski podaci za MOF 2

Formula spoja	$\{[\text{Zn}_4(\mu\text{-Thr})_4(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-bipy})_4(\text{DMF})](\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$ (2)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1$
Broj molekula u jediničnoj ćeliji, $Z$	8
Parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	9,9510(1)
$b / \text{Å}$	46,4473(7)
$c / \text{Å}$	19,2705(4)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	100,470(2)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	8758,5(2)
$T / \text{K}$	170
$R$	0,1333
$wR2$	0,394
$S$	1,710
Flackov parametar	0,04(3)
Minimalna rezidualna elektronska gustoća / $e \text{ Å}^{-3}$	-0,10
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća / $e \text{ Å}^{-3}$	0,10

Tablica 3. Osnovni kristalografski podaci za MOF 3

Formula spoja	$\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Thr})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1$
Broj molekula u jediničnoj ćeliji, $Z$	2
Parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	10,2786(1)
$b / \text{Å}$	25,3664(2)
$c / \text{Å}$	11,5520(1)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	98,380(1)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	2979,81(5)
$T / \text{K}$	298
$R$	0,0496
$wR2$	0,138
$S$	1,013
Flackov parametar	0,003(12)
Minimalna rezidualna elektronska gustoća / $e \text{ Å}^{-3}$	-0,10
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća / $e \text{ Å}^{-3}$	0,10

Tablica 4. Osnovni kristalografski podaci za MOF 4

Formula spoja	$\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Ser})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$ (4)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1$
Broj molekula u jediničnoj ćeliji, $Z$	2
Parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	10,3150(1)
$b / \text{Å}$	25,1581(2)
$c / \text{Å}$	11,5312(1)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	93,164(1)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	2987,85(5)
$T / \text{K}$	100
$R$	0,0577
$wR2$	0,156
$S$	1,026
Flackov parametar	0,129(19)
Minimalna rezidualna elektronska gustoća / $e \text{ Å}^{-3}$	-0,10
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća / $e \text{ Å}^{-3}$	0,10

### 3.3.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku provedena je na Malvern Panalytical Aeris difraktometru u refleksijskoj geometriji. Za snimanje je korišteno  $\text{CuK}\alpha$  zračenje valne duljine 1,54184 Å. Uzorak je postavljen na nosač od silicija. Kutno područje snimanja bilo je u rasponu  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $40^\circ$ , uz korak pomicanja detektora od  $0,022^\circ$ . Vrijeme mjerenja pojedinog koraka iznosio je 15,045 sekundi. Podaci su prikupljeni i obrađeni programom DataViewer.

### 3.3.3. Infracrvena spektroskopija

Analiza MOF-a **3** je provedena na uređaju Thermo Scientific Nicolet iS50 FTIR Spectrometer opremljenim s dijamantnim ATR dodatkom. Za obradu podataka i analizu dobivenog spektra korišten je program Spectragryph 1.2. Spektri su snimani u područjima valnih brojeva koji odgovaraju dalekom IR-u  $400 - 100 \text{ cm}^{-1}$ , te u područjima valnih brojeva koji odgovaraju srednjem IR-u  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , uz razlučivanje od  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza MOF-a **3** provedena je na uređaju Mettler-Toledo TGA/DSC 3+, a za analizu termograma korišten je program STARE Software v14.00. Mjerenja su provedena u struji kisika uz brzinu podizanja temperature od  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , u posudicama od aluminijeva(III) oksida, volumena  $70 \text{ }\mu\text{L}$ . Sa svim uzorcima načinjeni su eksperimenti u dva temperaturna područja od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , te od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .



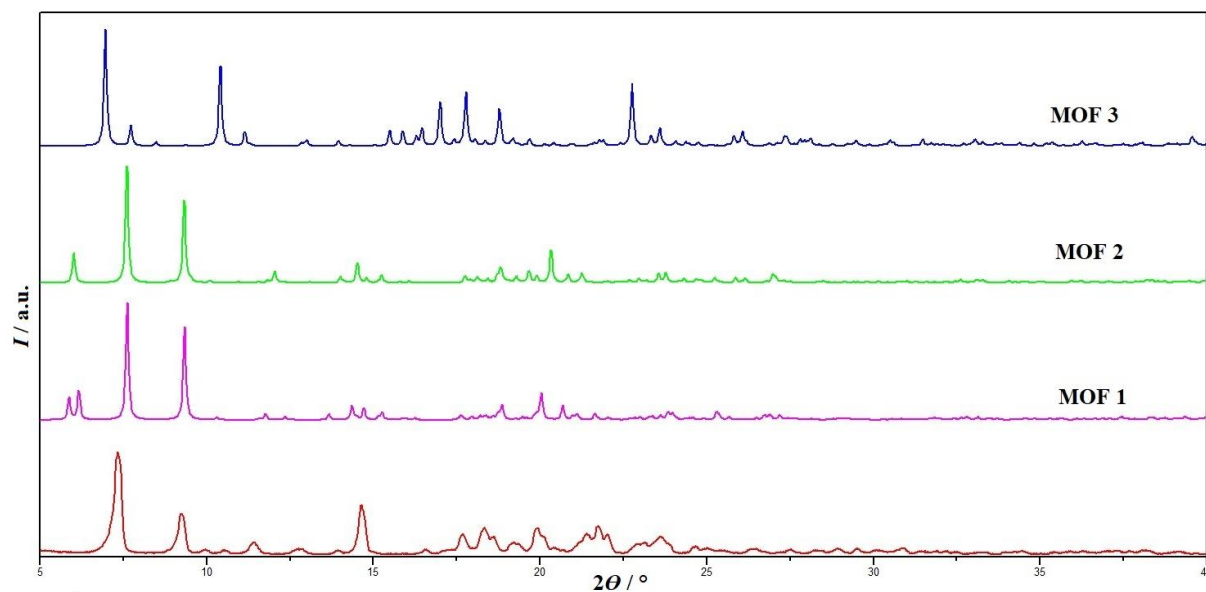
## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza metaloorganskih mreža

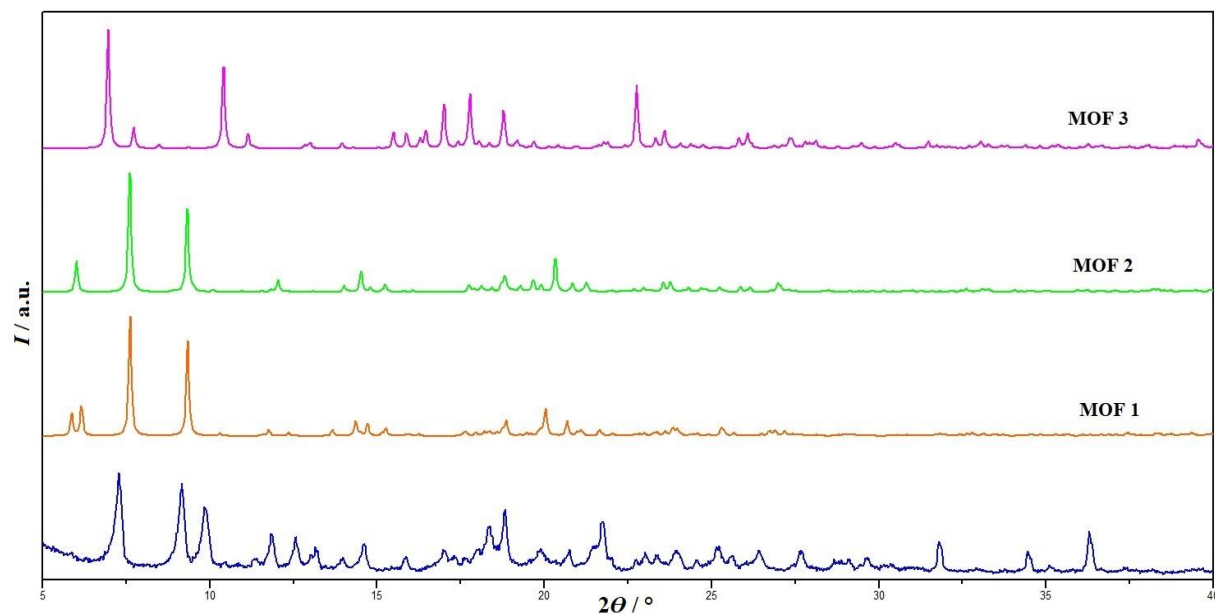
Otopinskom sintezom dobivene su tri metaloorganske mreže cinka(II) s 4,4'-bipiridinom i L-treoninom:  $\{[\text{Zn}_4(\mu\text{-Thr})_4(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-bipy})_4(\text{DMF})](\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**1** i **2**),  $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Thr})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**) i jedna metaloorganska mreža cinka(II) s 4,4'-bipiridinom i L-serinom:  $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Ser})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**4**).

Mehanokemijskom sintezom suhim mljevenjem i uz dodatak tekućine pokušalo se sintetizirati MOF **3**, no dobiveni produkti nisu identificirani. Produkti suhog mljevenja i mljevenja uz dodatak tekućine analizirani su rendgenskom difrakcijom na polikristalu. Usporedbom difrakcijskih maksimuma dobivenih mehanokemijskom sintezom i difraktograma izračunatog na temelju kristalne strukture MOF-a **3** (slika D2) vidljivo je kako se određeni maksimumi preklapaju, no većina ipak nije na istim  $2\theta$  položajima.

Također su uspoređeni difraktogrami praha dobivenih produkata mehanokemijske sinteze potpomognute tekućinom (slika 17) te difraktogrami praha dobivenog produkta mehanokemijske sinteze bez dodanog otapala (slika 18) i izračunatih prahova novosintetiziranih spojeva Zn(II) s 4,4'-bipiridinom i L-treoninom (MOF-ova **1**, **2** i **3**) te je utvrđeno da se oni razlikuju tj. da produkti mehanokemijskih sinteza ne odgovaraju niti jednom od tri strukturno okarakterizirana MOF-a s L-treoninom. Dodatno je pokazano da mehanokemijskom sintezom bez dodane tekućine nakon procesa mljevenja imamo i neizreagirane reaktante ZnO, L-treonin i 4,4'-bipiridin (slika D4, D6 i D7).



Slika 17. Usporedba difraktograma praha produkta dobivenog mehanokemijskom sintezom potpomognutom tekućinom (crveno) s izračunatim difraktogramima prahova MOF-a 1 (ružičasto), MOF-a 2 (svijetlo-zeleno), MOF-a 3 (tamnoplavo) (difraktogrami su prikazani u programu DataViewer)

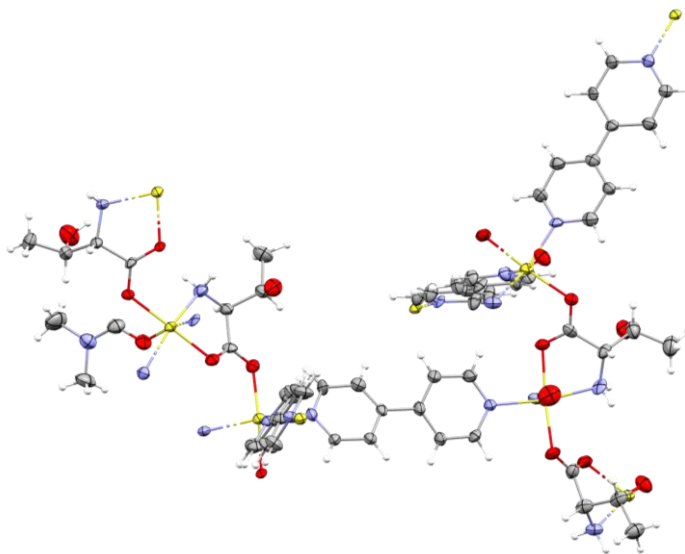


Slika 18. Usporedba difraktograma praha produkta dobivenog mehanokemijskom sintezom bez dodatka tekućine (plavo) s izračunatim difraktogramima prahova MOF-a 1 (narančasto), MOF-a 2 (svijetlo-zeleno) i MOF-a 3 (ružičasto) (difraktogrami su prikazani u programu DataViewer)

#### 4.4. Rendgenska strukturna analiza novosintetiziranih metaloorganskih mreža

##### 4.4.1. Metaloorganska mreža $\{[Zn_4(\mu-Thr)_4(H_2O)(\mu-bipy)_4(DMF)](NO_3)_4 \cdot (DMF/H_2O)]_n$ (**1**)

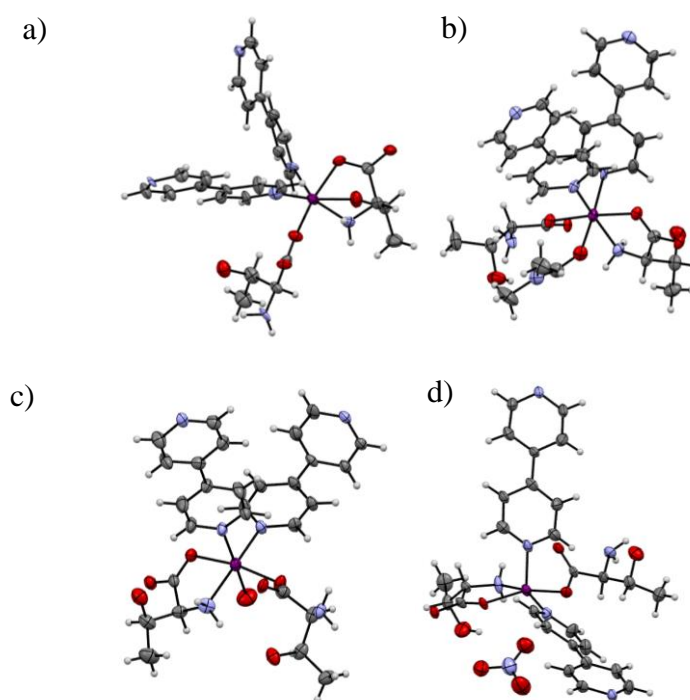
MOF **1** kristalizira u triklinskom sustavu, u necentrosimetričnoj prostornoj grupi *P1*. Osnovni kristalografski podaci prikazani su u tablici 7. U asimetričnoj jedinici MOF-a **1** nalaze se četiri simetrijski neovisna iona cinka(II), četiri 4,4'-bipiridina, četiri L-treoninata, jedna koordinirana molekula DMF-a, jedna koordinirana molekula vode, četiri nitratna aniona, sedam kristalizacijskih molekula vode i jedna kristalizacijska molekula DMF-a (slika 19).



Slika 19. Prikaz asimetrične jedinice MOF-a **1** u kojoj se nalaze četiri simetrijski neovisna iona cinka(II), četiri 4,4'-bipiridina, četiri L-treoninata, jedna koordinirana molekula DMF-a i jedna koordinirana molekula vode. Kristalizacijska otapala i nitratni ioni su izostavljeni zbog preglednosti. Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni, plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

Prema duljinama veza iz tablice 7 može se zaključiti da su tri cinkova(II) iona oktaedarski koordinirana, a jedan kvadratno-piramidalno (slika 20). Prvi cinkov(II) ion je koordiniran s dva 4,4'-bipiridina, dva L-treoninata (gdje je jedan L-treoninat koordiniran monodentatno (preko jednog atoma kisika iz karboksilatne skupine), a drugi L-treoninat je koordiniran tridentatno (preko jednog atoma kisika iz karboksilatne skupine, jednog atoma kisika iz hidroksilne skupine bočnog ogranka i jednog atoma dušika iz amino-skupine)) (slika 20a). Drugi cinkov(II) ion je

koordiniran s dva 4,4'-bipiridina, dva L-treoninata (gdje je jedan L-treoninat vezan kelatno (preko kisikovog atoma iz karboksilatne skupine i dušikovog atoma iz amino-skupine), pri čemu nastaje peteročlani kelatni prsten, a drugi je koordiniran monodentatno (preko jednog atoma kisika iz karboksilatne skupine)), i konačno, na šesto koordinacijsko mjesto je vezana molekula DMF-a (koordinirana preko atoma kisika) (slika 20b). Treći cinkov(II) ion je koordiniran na isti način kao drugi cinkov(II) ion, samo je umjesto molekule DMF-a na šesto mjesto vezana molekula vode (slika 20c). Četvrti cinkov(II) ion je iste koordinacije kao drugi i treći samo što na šestom koordinacijskom mjestu nema vezane molekule otapala, već se ostvaruje samo bliski kontakt s jednim nitratnim ionom (udaljenost između iona cinka(II) i kisika u nitratu iznosi 2,626 Å) (slika 20d) pa se za taj cinkov(II) ion može reći da ima kvadratno-piramidalnu koordinaciju. Metalni centri cinka(II) premošteni su 4,4'-bipiridinom i karboksilatnom skupinom L-treoninata (slika 19).



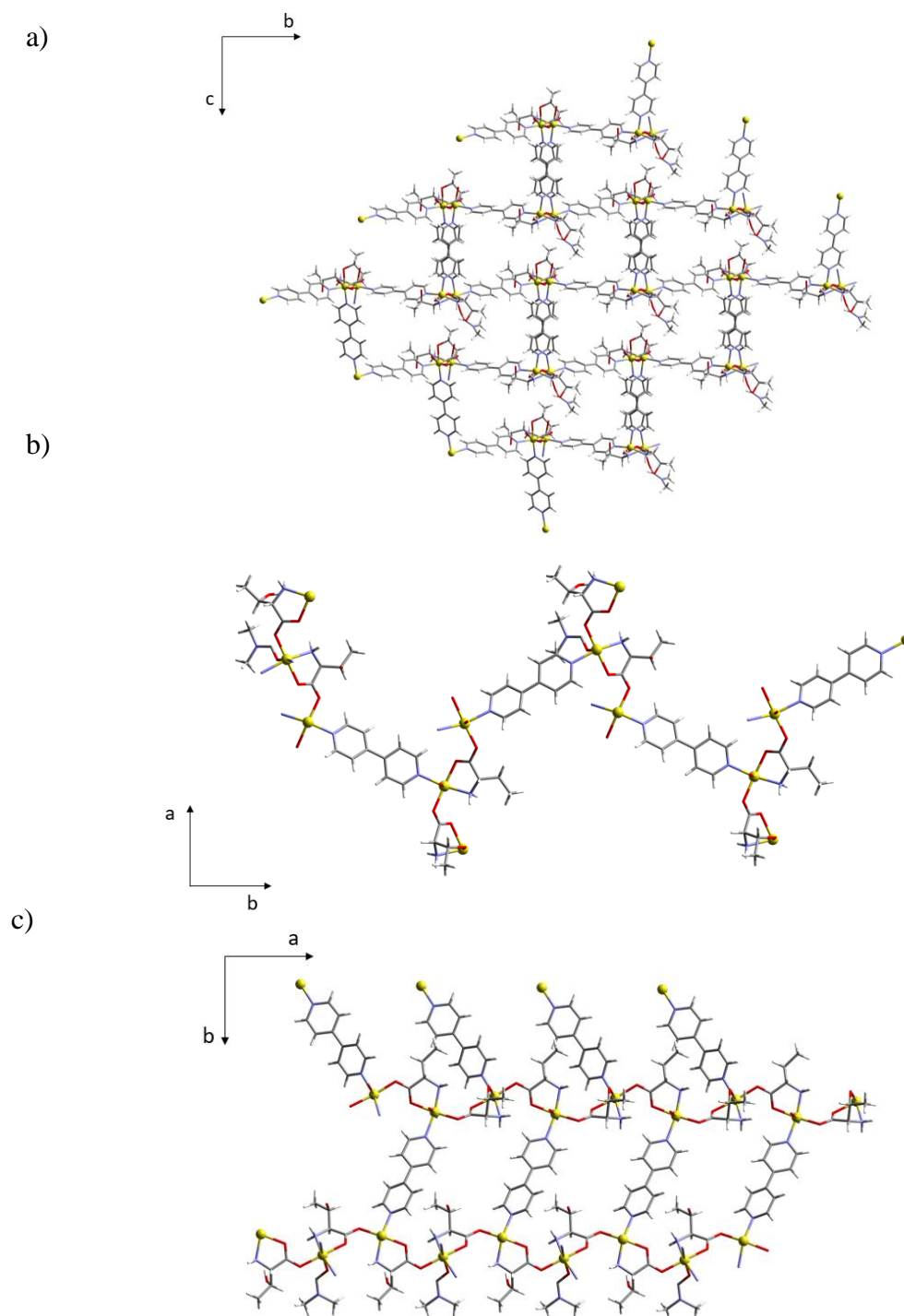
Slika 20. Prikaz različitih koordinacija četiri cinkova(II) iona u strukturi MOF-a **1**. a) Koordinacija prvog cinkovog(II) iona, b) koordinacija drugog cinkovog(II) iona, c) koordinacija trećeg cinkovog(II) iona, d) koordinacija četvrtog cinkovog(II) iona.

Ljubičastom bojom označeni su cinkovi(II) ioni, plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

Tablica 7. Rasponi duljine veza u koordinacijskoj sferi cinkovih(II) iona u kristalnoj strukturi MOF-a **1**

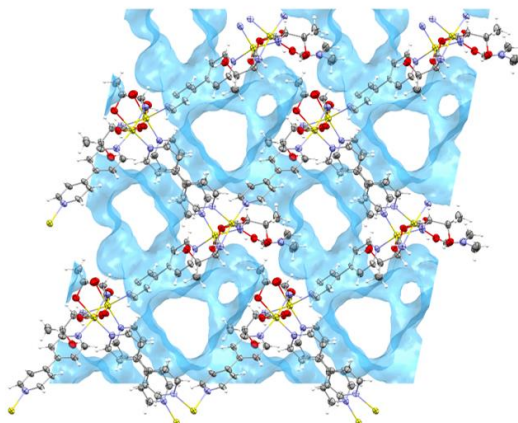
Atomi	Rasponi duljine veza / Å
Zn–N (bipy))	2,09(1)–2,17(1)
Zn–O (COO <sup>-</sup> skupina)	2,01(1)–2,15(1)
Zn–N (NH <sub>2</sub> skupina)	2,10(1)–2,13(1)
Zn–O (OH skupina bočnog ogranka)	2,306(9)
Zn–O (DMF)	
Zn–O (H <sub>2</sub> O)	2,255(9)
	2,34(1)

U kristalnoj strukturi MOF-a **1** duž kristalografske osi *c* (slika 21a) pružaju se cik-cak motivi: 4,4'-bipiridin – cink(II) – 4,4'-bipiridin – cink(II), duž kristalografske osi *b* (slika 21b) pružaju se motivi: 4,4'-bipiridin – cink(II)– L-treoninat – cink(II) – 4,4'-bipiridin, a duž kristalografske osi *a* (slika 21c) pružaju se cik-cak motivi: cink(II) – L-treoninat – cink(II) – L-treoninat.



Slika 21. Pakiranje u kristalnoj strukturi MOF-a **1** u različitim orijentacijama. a) Motivi koji se pružaju duž kristalografske osi *c*, b) motivi koji se pružaju duž kristalografske osi *b*, c) motivi koji se pružaju duž kristalografske osi *a*  
(za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

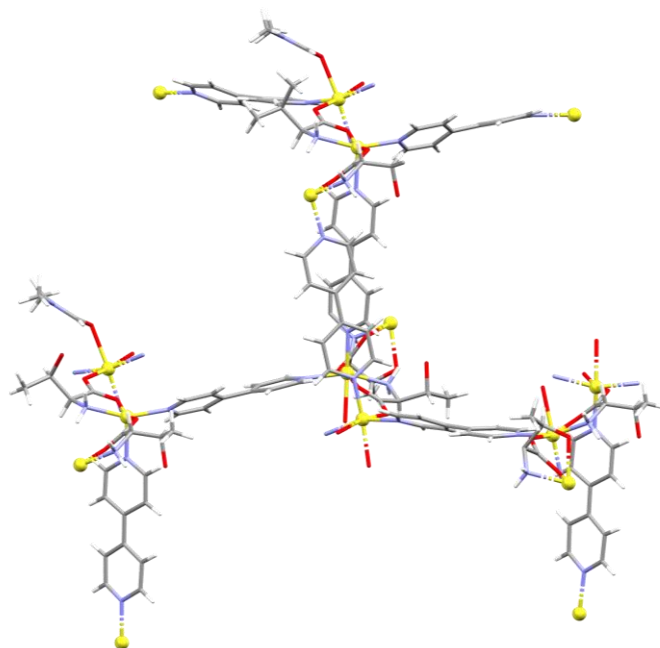
U MOF-u **1** nalaze se beskonačni 2D kanali koji sadrže nitratne ione i kristalizacijska otapala (voda i DMF) s volumnim udjelom u jediničnoj ćeliji od 36,8 %, koji se pružaju duž kristalografske osi *a* te između kristalografskih osi *b* i *c* (slika 22). Velik dio kristalizacijskih molekula otapala nalazi se u neredu te nije određen (otprilike 1,9 % volumena je u neredu).



Slika 22. 2D kanali kristalizacijskih molekula otapala (vode i DMF-a) i nitratnih iona koji se prostiru između kristalografskih osi *b* i *c* (za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

#### 4.4.2. Metaloorganska mreža $\{[Zn_4(\mu\text{-Thr})_4(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-bipy})_4(\text{DMF})](\text{NO}_3)_4(\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**2**)

Uspoređivanjem okosnice MOF-a **1** s MOF-om **2** vidljivo je da MOF **2** sadrži jednake gradivne elemente u metaloorganskoj mreži i jednaku koordinaciju cinkovih(II) iona kao MOF **1**, no u odnosu na MOF **1**, MOF **2** ima dvostruko veći broj pojedinih atoma. Točan broj molekula otapala ne može se sa sigurnošću odrediti. MOF **2** kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi  $P2_1$ . Osnovni kristalografski podaci prikazani su u tablici 8. Asimetrična jedinica MOF-a **2** sadrži osam simetrijski neovisnih iona cinka(II), osam 4,4'-bipiridina, osam L-treoninata, osam nitratnih iona, dvije koordinirane molekule vode i dva koordinirana DMF-a, te jedanaest kristalizacijskih molekula vode i četiri kristalizacijske molekule DMF-a (slika 23).



Slika 23. Prikaz asimetrične jedinice MOF-a **2** u kojoj se nalazi osam simetrijski neovisnih iona cinka(II), osam 4,4'-bipiridina, osam L-treoninata, dvije koordinirane vode i dva koordinirana DMF-a. Nitratni ioni i kristalizacijska otapala su izostavljeni zbog bolje preglednosti. Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni, plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

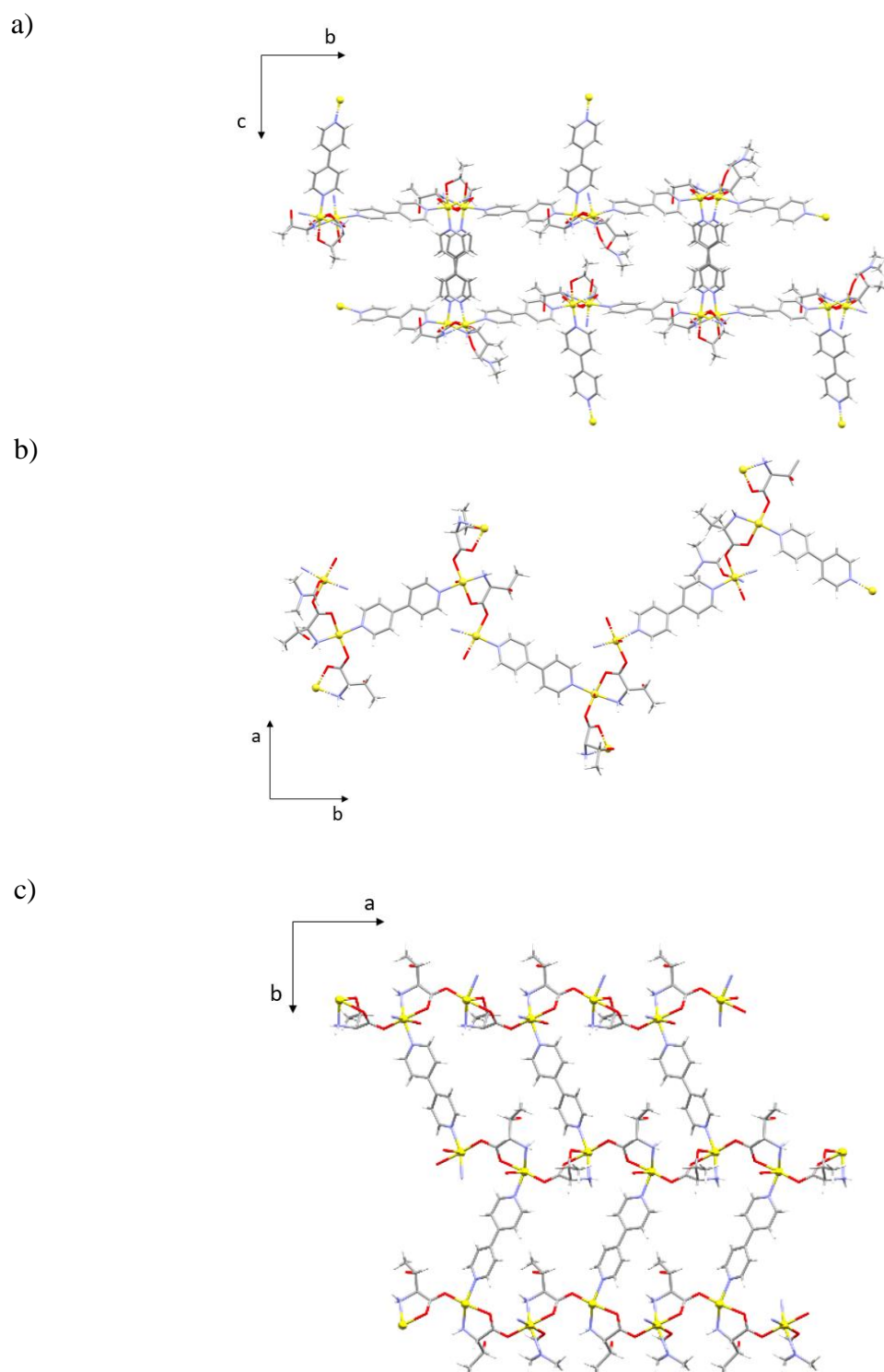
U MOF-u **2** je osam neovisnih cinkovih(II) iona koji su koordinirani na ista četiri načina kao i ioni cinka u MOF-u **1** samo što su po dva jednako koordinirana iona. Šest cinkovih(II) iona je oktaedarski koordinirano, dok su dva kvadratno-piramidalne koordinacije (tablica 8). Jednako kao i kod MOF-a **1**, cinkovi(II) ioni premošteni su 4,4'-bipiridinom i karboksilatnom skupinom L-treoninata (slika 23). Duljine veza u koordinacijskoj sferi cinkova(II) iona dane su u tablici 8.



Tablica 8. Rasponi duljine veza u koordinacijskoj sferi cinkovih(II) iona u kristalnoj strukturi MOF-a 2

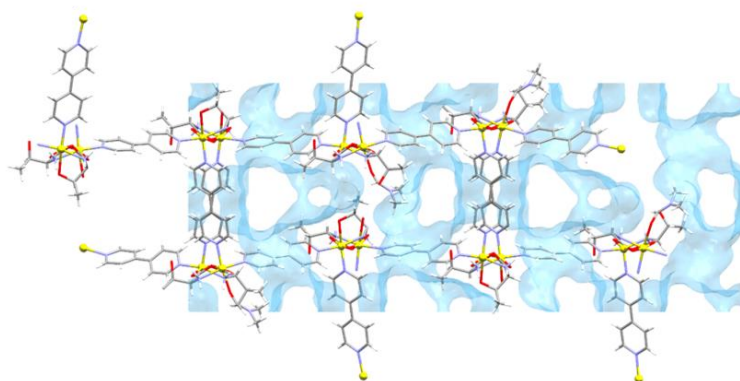
Atomi	Rasponi duljine veza / Å
Zn–N (4,4'-bipiridin)	2,087(9)–2,17(1)
Zn–O (COO <sup>-</sup> skupina)	2,00(1)–2,17(1)
Zn–N (NH <sub>2</sub> skupina)	2,09(1)–2,12(1)
Zn–O (OH skupina bočnog ogranka)	2,27(1)–2,30(1)
Zn–O (DMF)	
Zn–O (H <sub>2</sub> O)	2,289(1)–2,25(1)
	2,37(3)–2,38(2)

U MOF-u 2 motivi su jednaki kao i u MOF-u 1. Duž kristalografske osi *c* (slika 24a) pružaju se cik-cak motivi: 4,4'-bipiridin – cink(II) – 4,4'-bipiridin – cink(II), duž kristalografske osi *b* (slika 24b) pružaju se motivi: 4,4'-bipiridin – cink(II) – L-treoninat – cink(II) – 4,4'-bipiridin, a duž kristalografske osi *a* (slika 24c) pružaju se lanci s cik-cak motivom: cink(II) – L-treoninat – cink(II) – L-treoninat.



Slika 24. Pakiranje u kristalnoj strukturi MOF-a **2** u različitim orijentacijama. a) Motivi koji se pružaju duž kristalografske osi *c*, b) motivi koji se pružaju duž kristalografske osi *b*, c) motivi koji se pružaju duž kristalografske osi *a*  
(za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

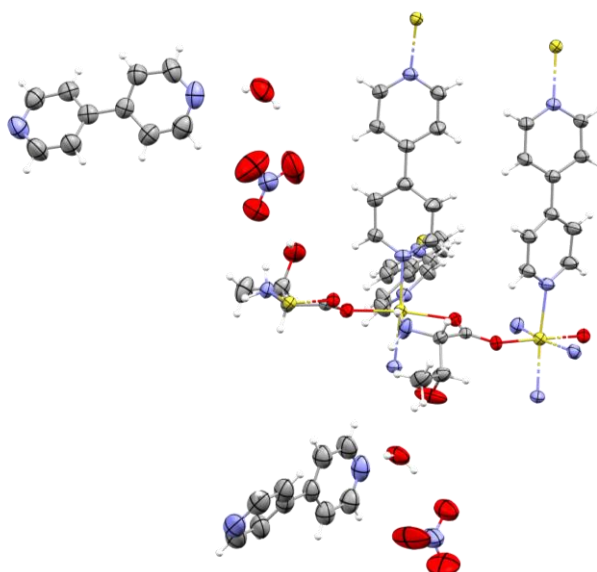
U MOF-u **2** nalaze se beskonačni 2D kanali koji sadrže nitratne ione i kristalizacijska otapala (vodu i DMF) s volumnim udjelom u jediničnoj ćeliji od 37,7 %, koji se pružaju duž kristalografskih osi *a* i *c* (slika 25). Velik dio kristalizacijskih molekula otapala nalazi se u neredu te nije određen (otprilike 5,5 % volumena je u neredu).



Slika 25. 2D kanali kristalizacijskih molekula otapala (vode i DMF-a) i nitratnih iona koji se prostiru duž kristalografskih osi *a* i *c* (za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

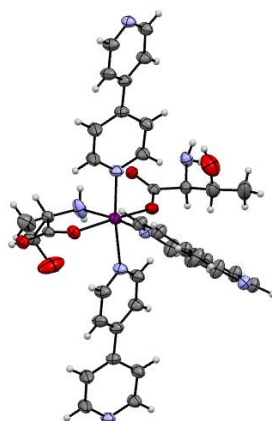
#### 4.4.3. Metaloorganska mreža $\{[Zn_2(\mu\text{-Thr})_2(\mu\text{-bipy})_3](NO_3)_2 \cdot 2bipy \cdot 2H_2O]\}_n$ (**3**)

MOF **3** kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi  $P2_1$ . Osnovni kristalografski podaci prikazani su u tablici 9. Asimetrična jedinica MOF-a **3** sadrži dva simetrijski neovisna iona cinka(II), tri koordinirana i dva nekoordinirana 4,4'-bipiridina, dva L-treoninata, dva nekoordinirana nitratna iona i dvije kristalizacijske molekule vode (slika 26).



Slika 26. Prikaz asimetrične jedinice MOF-a **3** u kojoj se nalaze dva simetrijski neovisna iona cinka(II), tri koordinirana i dva nekoordinirana 4,4'-bipiridina, dva L-treoninata, dva nekoordinirana nitratna iona i dvije kristalizacijske molekule vode. Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni, plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

U MOF-u **3** oba cinkova(II) iona su oktaedarski koordinirana (tablica 9) preko tri koordinirana 4,4'-bipiridina i dva L-treoninata (jedan L-treoninat je kelatno vezan preko atoma kisika iz karboksilatne skupine i atoma dušika iz amino-skupine dok je drugi monodentatno koordiniran preko jednog kisika iz karboksilatne skupine) (slika 27). Tri 4,4'-bipiridina i L-treoninat su premošćujući ligandi, jednako kao i kod prethodna dva MOF-a (slika 26).

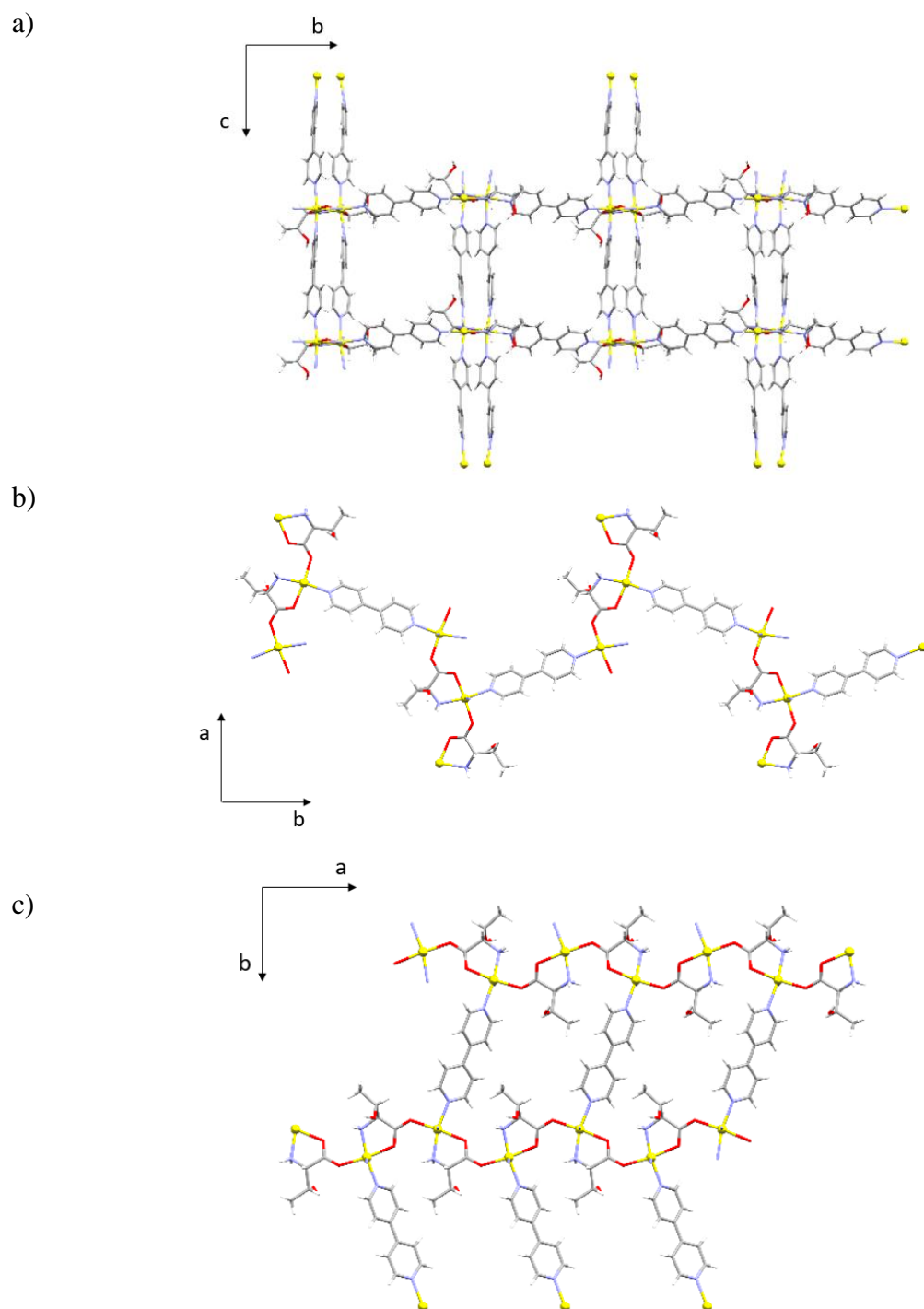


Slika 27. Prikaz koordinacije cinkova(II) iona u strukturi MOF-a **3**. Ljubičastom bojom označeni su cinkovi(II) ioni, plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

Tablica 9. Rasponi duljine veza u koordinacijskoj sferi cinkovih(II) iona u kristalnoj strukturi MOF-a **3**

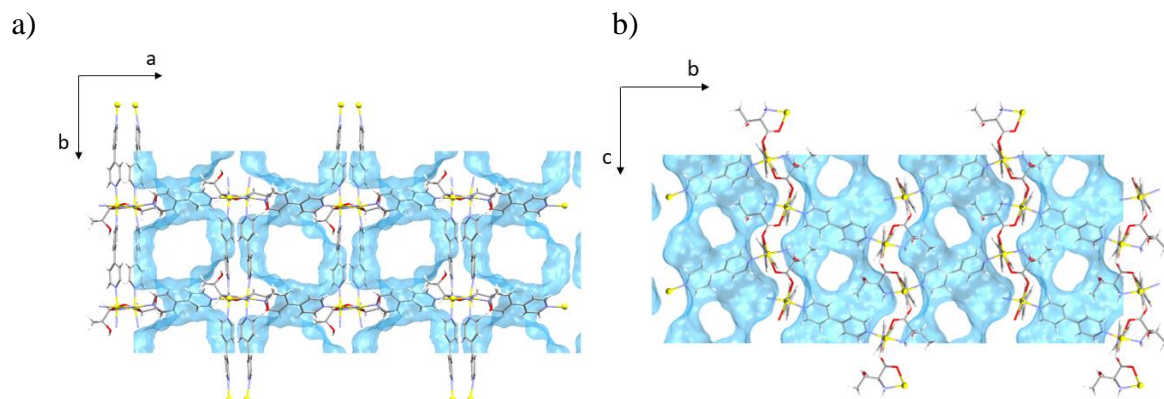
Atomi	Rasponi duljine veza / Å
Zn–N (4,4'-bipiridin)	2,156(4)–2,291(4)
Zn–O (COO <sup>-</sup> skupina)	2,057(3)–2,170(3)
Zn–N (NH <sub>2</sub> skupina)	2,127(4)–2,100(4)

U MOF-u **3** motivi su jednaki kao i u MOF-ovima **1** i **2**. Duž kristalografske osi *c* (slika 28a) pružaju se cik-cak motivi: 4,4'-bipiridin – cink(II) – 4,4'-bipiridin – cink(II), duž kristalografske osi *b* (slika 28b) pružaju se motivi: 4,4'-bipiridin – cink(II) – L-treoninat – cink(II) – 4,4'-bipiridin, a duž kristalografske osi *a* (slika 28c) pružaju se cik-cak motivi: cink(II) – L-treoninat – cink(II) – L-treoninat.



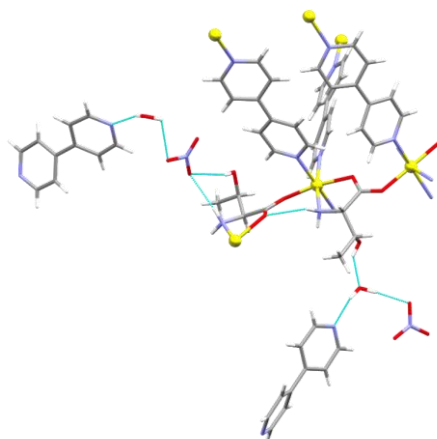
Slika 28. Pakiranje u kristalnoj strukturi MOF-a **3** u različitim orijentacijama. a) Motivi koji se pružaju duž kristalografske osi *c*, b) motivi koji se pružaju duž kristalografske osi *b*, c) motivi koji se pružaju duž kristalografske osi *a* (za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

U MOF-u **3** nalaze se beskonačni 2D kanali koji sadrže nitratne ione, nekoordinirani 4,4'-bipiridin i kristalizacijsko otapalo (voda) s volumnim udjelom u jediničnoj ćeliji od 47,1 %, koji se pružaju duž kristalografske osi *a* (slika 29a) i duž kristalografske osi *c* (slika 29b). Velik dio kristalizacijskih molekula otapala nalazi se u neredu te nije određen (otprilike 1,8 % volumena je u neredu).



Slika 29. 2D kanali kristalizacijskih molekula otapala (vode), nitratnih iona i nekoordiniranog 4,4'-bipiridina. a) Duž kristalografske osi *a* b) duž kristalografske osi *c* (za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

U strukturi se nalaze dvije unutarmolekulske vodikove veze  $N-H_{\text{amino}} \cdots O_{\text{karboksilat}}$  (intra) ostvarene između dva L-treoninata. Osim toga pronađene su po dvije međumolekulske vodikove veze  $O-H_{\text{voda}} \cdots O_{4,4'\text{-bipiridin}}$  između 4,4'-bipiridina i molekule vode, te po dvije međumolekulske vodikove veze  $O-H_{\text{voda}} \cdots O_{\text{nitrat}}$  između molekule vode i nitratnog iona. U strukturi se nalaze još tri međumolekulske interakcije  $O-H_{\text{hidroksid}} \cdots O_{\text{voda}}$  između L-treoninata i molekule vode,  $N-H_{\text{amino}} \cdots O_{\text{nitrat}}$  između L-treoninata i nitratnog iona, te  $O-H_{\text{hidroksid}} \cdots O_{\text{nitrat}}$  između L-treoninata i nitratnog iona. Vodikove veze prikazane su na slici 30, a duljine vodikovih veza prikazane su u tablici 10.



Slika 30. Prikaz vodikovih veza u MOF-u 3. Vodikove veze prikazane su svijetlo-plavom bojom (za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

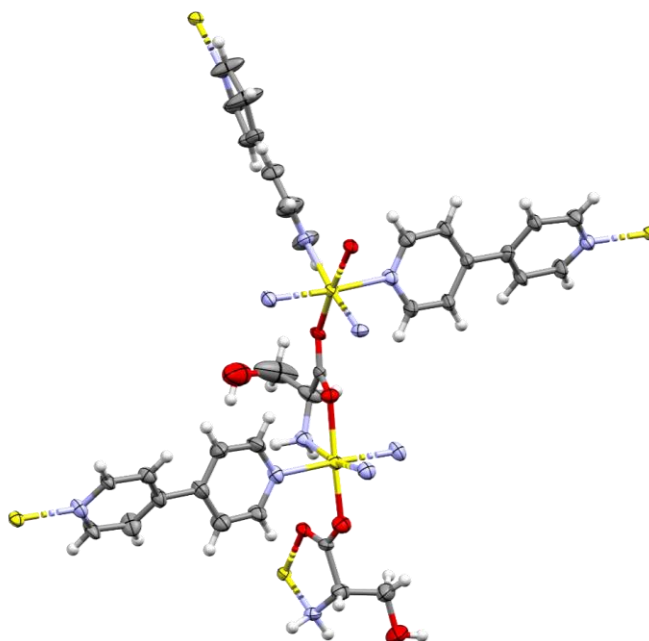
Tablica 10. Vodikove veze ostvarene u kristalnoj strukturi MOF-a 3

D–H···A	d(D–H)/Å	d(H···A)/Å	d(D···A)/Å	∠(D–H···A)/°
O–H <sub>hidroksid</sub> ···O <sub>nitrat</sub>	0,82(5)	2,15(5)	2,863(10)	145(5)
O–H <sub>hidroksid</sub> ···O <sub>voda</sub>	0,82	1,95	2,650(6)	143
N–H <sub>amino</sub> ···O <sub>karboksilat</sub> (intra)	0,89	2,43	2,974(4)	120
N–H <sub>amino</sub> ···O <sub>karboksilat</sub> (intra)	0,89	2,55	2,994(5)	112
O–H <sub>voda</sub> ···O <sub>nitrat</sub>	0,84(5)	2,00(5)	2,835(8)	170(5)
O–H <sub>voda</sub> ···O <sub>4,4'-bipiridin</sub>	0,84(5)	1,99(5)	2,804(7)	166(8)
O–H <sub>voda</sub> ···O <sub>4,4'-bipiridin</sub>	0,84(5)	2,15(6)	2,962(8)	162(6)
O–H <sub>voda</sub> ···O <sub>nitrat</sub>	0,85(11)	2,55(12)	2,993(14)	114(9)
N–H <sub>amino</sub> ···O <sub>nitrat</sub>	0,89	2,31	3,188(9)	169

#### 4.4.4. Metaloorganska mreža $\{[Zn_2(\mu-Ser)_2(\mu-bipy)_3](NO_3)_2 \cdot (DMF/H_2O)]_n\}$ (4)

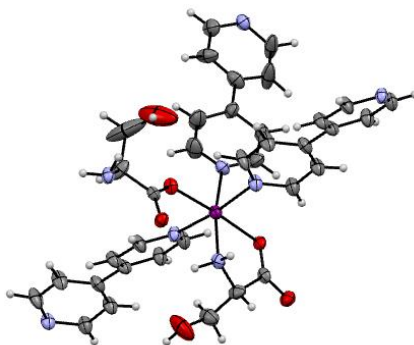
MOF 4 kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi  $P2_1$ . U asimetričnoj jedinici MOF-a 4 nalaze se dva simetrijski neovisna iona cinka(II), tri koordinirana 4,4'-bipiridina, dva koordinirana L-serinata, dva nekoordinirana nitrata, pet kristalizacijskih molekula vode (slika 31).





Slika 31. Prikaz asimetrične jedinice MOF-a **4** u kojoj se nalaze dva simetrijski neovisna iona cinka (II), tri 4,4'-bipiridina, dva L-serinata. Nitratni ioni i kristalizacijska otapala su izostavljeni zbog bolje preglednosti. Žutom bojom označeni su cinkovi(II) ioni, plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

U MOF-u **4** oba cinkova(II) iona su oktaedarski koordinirana (tablica 11) preko tri 4,4'-bipiridina i dva L-serinata (jedan L-serinat je kelatno vezan preko atoma kisika iz karboksilatne skupine i atoma dušika iz amino-skupine, pri čemu nastaje peteročlani kelatni prsten dok je drugi L-serinat monodentatno koordiniran preko jednog atoma kisika iz karboksilatne skupine) (slika 32). 4,4'-Bipiridin i L-serinat su premošćujući ligandi (slika 31). Dva L-serinata u strukturi nemaju jednake konformacije ogranaka, jedan L-serinatski bočni ogranak je u aksijalnom položaju, dok drugi leži u ekvatorijalnom položaju (slika 31).

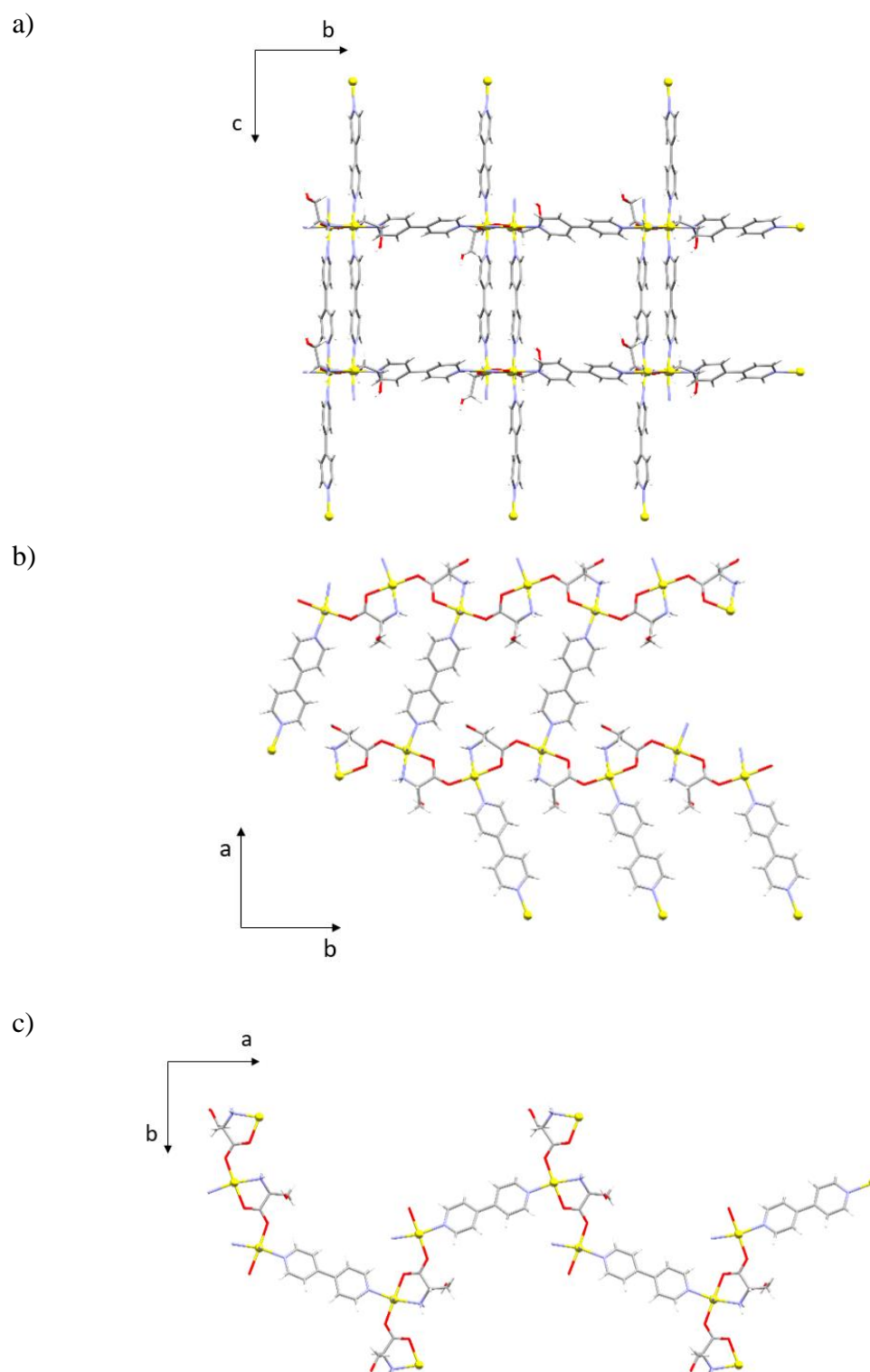


Slika 32. Prikaz koordinacije cinkova atoma u strukturi MOF-a **4**. Ljubičastom bojom označeni su cinkovi atomi, plavom bojom dušikovi atomi, sivom bojom ugljikovi atomi, crvenom bojom kisikovi atomi te bijelom bojom vodikovi atomi (za izradu crteža korišten je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

Tablica 11. Rasponi duljine veza u koordinacijskoj sferi cinkovih(II) iona u kristalnoj strukturi MOF-a **4**

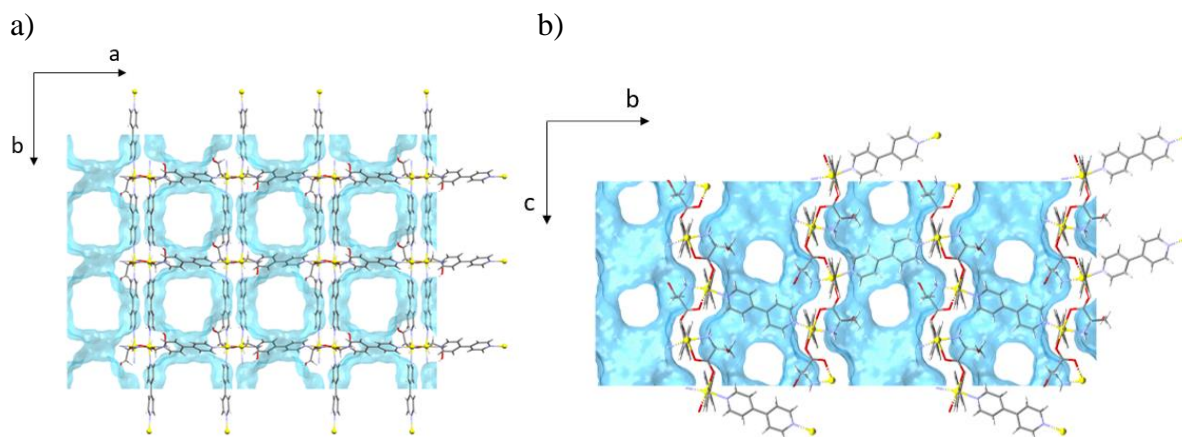
Atomi	Rasponi duljine veza / Å
Zn–N (4,4'-bipiridin)	2,106(8)–2,225(5)
Zn–O (COO <sup>-</sup> skupina)	2,061(4)–2,175(4)
Zn–N (NH <sub>2</sub> skupina)	2,102(8)

U kristalnoj strukturi MOF-a **4** duž kristalografske osi *c* (slika 33a) pružaju se cik-cak motivi: 4,4'-bipiridin – cink(II) – 4,4'-bipiridin – cink(II), duž kristalografske osi *b* (slika 33b) pružaju se motivi: 4,4'-bipiridin – cink(II) – L-serinat – cink(II) – 4,4'-bipiridin, a duž kristalografske osi *a* (slika 33c) pružaju se cik-cak motivi: cink(II) – L-serinat – cink(II) – L-serinat.



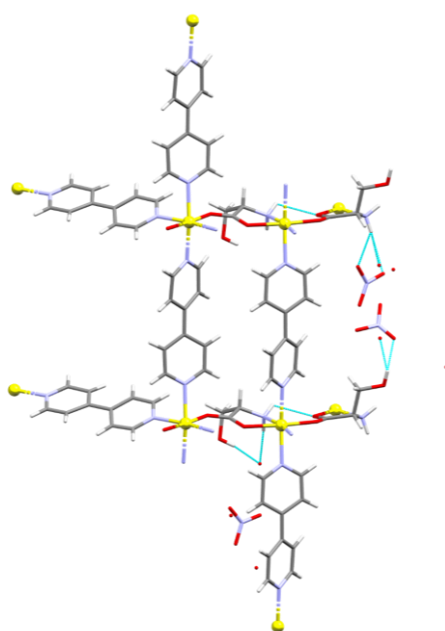
Slika 33. Pakiranje u kristalnoj strukturi MOF-a **4** u različitim orijentacijama. a) Motivi koji se pružaju duž kristalografske osi *c*, b) motivi koji se pružaju duž kristalografske osi *b*, c) motivi koji se pružaju duž kristalografske osi *a* (za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

U MOF-u **4** nalaze se beskonačni 2D kanali koji sadrže nitratne ione i kristalizacijsko otapalo (voda) s volumnim udjelom u jediničnoj ćeliji od 50,6 %, koji se pružaju duž kristalografske osi *a* (slika 34a) i duž kristalografske osi *c* (slika 34b). Velik dio kristalizacijskih molekula otapala nalazi se u neredu te nije određen (otprilike 31,6 % volumena je u neredu).



Slika 34. 2D kanali kristalizacijskih molekula otapala (vode) i nitratnih iona. a) Duž kristalografske osi *a*, b) duž kristalografske osi *c* (za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

U strukturi se nalaze dvije unutarmolekulske vodikove veze  $\text{N-H}_{\text{amino}} \cdots \text{O}_{\text{karboksilat}}$  (intra) ostvarene između dva L-serinata, te dvije međumolekulske vodikove veze  $\text{N-H}_{\text{amino}} \cdots \text{O}_{\text{nitrat}}$  između L-serinata i nitratnog iona, te  $\text{O-H}_{\text{hidroksid}} \cdots \text{O}_{\text{nitrat}}$  između L-serinata i nitratnog iona. U strukturi se nalazi još međumolekulska interakcija  $\text{O-H}_{\text{hidroksid}} \cdots \text{O}_{\text{voda}}$  između L-serinata i molekule vode te dvije međumolekulske interakcije  $\text{N-H}_{\text{amino}} \cdots \text{O}_{\text{voda}}$  između L-serinata i molekule vode. Vodikove veze prikazane su na slici 35, a duljine vodikovih veza prikazane su u tablici 12.



Slika 35. Prikazane vodikove veze u MOF-u 4. Vodikove veze prikazane su svijetlo-plavom bojom (za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 2.0.2022<sup>19</sup>)

Tablica 12. Vodikove veze ostvarene u kristalnoj strukturi MOF-a 4

<b>D–H···A</b>	<b>d(D–H)/Å</b>	<b>d(H···A)/Å</b>	<b>d(D···A)/Å</b>	<b>∠(D–H···A)/°</b>
N–H <sub>amino</sub> ···O <sub>karboksilat</sub> (intra)	0,91	2,45	2,945(7)	115
N–H <sub>amino</sub> ···O <sub>voda</sub>	0,91	2,01	2,867(18)	156
N–H <sub>amino</sub> ···O <sub>karboksilat</sub> (intra)	0,91	2,52	2,979(7)	112
O–H <sub>hidroksid</sub> ···O <sub>nitrat</sub>	0,84	1,89	2,700(12)	163
O–H <sub>hidroksid</sub> ···O <sub>voda</sub>	0,84	1,94	2,756(12)	165
N–H <sub>amino</sub> ···O <sub>nitrat</sub>	0,91	2,01	2,867(18)	156

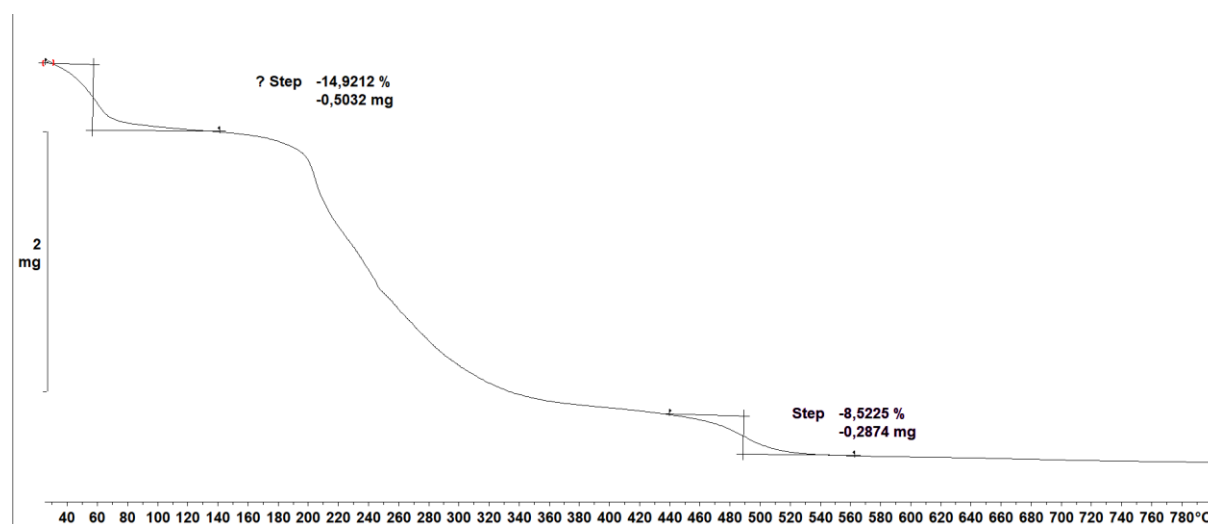
#### 4.5. Infracrvena spektroskopija

Snimljen je IR spektar MOF-a **3**, u srednjem IR području između 4000 i 400  $\text{cm}^{-1}$  i dalekom IR području između 600 i 120  $\text{cm}^{-1}$ . Na dobivenom IR spektru (slika D8) u srednjem IR području osim asigniranih vrpca u tablici D3, kristalizacijske molekule vode inkorporirane u kristalnoj strukturi MOF-a **3** pokazuju široku vrpcu istezanja veze O–H između 3600–2800  $\text{cm}^{-1}$  te vrpcu koja upućuje na deformaciju OHO između 1630–1600  $\text{cm}^{-1}$ . Također, u rendgenskoj strukturnoj analizi MOF-a **3** spomenuto je kako su dva L-treoninata vezani na ione cinka(II) preko karboksilatne skupine monodentatno i premošćujuće, a ta dva načina vezanja karboksilatne skupine mogu se razlikovati prema položajima vrpca simetričnog i antisimetričnog istezanja (vrpce asimetričnog istezanja monodentatno vezane karboksilatne skupine nalaze se na većim valnim brojevima od vrpca antisimetričnog istezanja premošćujuće vezane karboksilatne skupine, a vrpce simetričnog istezanja monodentatno vezane karboksilatne skupine nalaze se na manjim valnim brojevima od vrpca simetričnog istezanja premošćujuće vezane karboksilatne skupine). Na slici D8 (i tablici D3) vrpce koje upućuju na premošćujući i monodentatni način vezanja karboksilatne skupine nalaze se u području između 1605–1330  $\text{cm}^{-1}$ .

Na slici D9 asignirano je nekoliko IR vrpca ( $\text{cm}^{-1}$ ) pri valnim brojevima od 574,3; 522,22; 462,43; 407,62 koje upućuju na M–N ili M–O (M=Zn<sup>2+</sup>) vibracije.<sup>75</sup>

#### 4.6. Termogravimetrijska analiza

Uzorak MOF-a **3** podvrgnut je termogravimetrijskoj analizi i zagrijavanju od 25 °C do 800 °C u struji kisika uz brzinu podizanja temperature od 10 °C/min. Temperatura na kojoj dolazi do izlaska otapala je 40 °C, raspad MOF-a **3** započinje na 200 °C, a potpuni raspad do ZnO događa se na 500 °C (slika 36 i slika D10) .



Slika 36. TG krivulja MOF-a **3** nakon zagrijavanja od 25 ° do 800 °C (krivulja je izrađena u programu STARe Evaluation)

## § 5. ZAKLJUČAK

Otopinskom sintezom sintetizirane su i kristalizirane četiri nove 3D metaloorganske mreže (MOF-ovi) cinka(II) s 4,4'-bipiridinom i L-treoninom ili L-serinom:

- $\{[\text{Zn}_4(\mu\text{-Thr})_4(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-bipy})_4(\text{DMF})](\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**1**),
- $\{[\text{Zn}_4(\mu\text{-Thr})_4(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-bipy})_4(\text{DMF})](\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**2**),
- $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Thr})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**),
- $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-Ser})_2(\mu\text{-bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{DMF}/\text{H}_2\text{O})\}_n$  (**4**).

U pokušaju mehanokemijske sinteze MOF-a **3** suhim mljevenjem i uz dodatak tekućine, dobiveni su nepoznati spojevi koji su okarakterizirani rendgenskom difrakcijom na polikristalu. Utvrđeno je da nije dobiven niti jedan od tri strukturno okarakterizirana MOF-a s L-treoninom.

MOF-ovi **1–4** okarakterizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu te im je određena kristalna i molekulska struktura. Svi spojevi kristaliziraju u necentrosimetričnim prostornim grupama: MOF **1** u triklinskoj  $P1$ , a MOF-ovi **2–4** u monoklinskoj  $P2_1$ . U asimetričnoj jedinici MOF-a **1** nalaze se četiri simetrijski neovisna iona cinka(II) od kojih su tri iona cinka(II) oktaedarske koordinacije, a jedan ion cinka(II) kvadratno-piramidalne koordinacije. Kod MOF-a **2** u asimetričnoj jedinici nalazi se osam simetrijski neovisnih iona cinka(II), koji su koordinirani na jednake načine kao i ioni cinka(II) u MOF-u **1**, stoga je šest cinkovih(II) iona oktaedarske koordinacije, a dva su kvadratno-piramidalne koordinacije. U MOF-ovima **3** i **4** u asimetričnim jedinicama nalaze se po dva cinkova(II) iona oktaedarske koordinacije.

L-Treoninat u MOF-ovima (**1–3**) i L-serinat u MOF-u **4** koordiniraju se monodentatno (preko jednog atoma kisika iz karboksilatne skupine) i kelatno (preko kisikovog atoma iz karboksilatne skupine i dušikovog atoma iz amino-skupine pri čemu nastaju peteročlani kelatni prsteni). Kod MOF-ova **1** i **2** L-treoninat veže se i tridentatno preko jednog atoma kisika iz karboksilatne skupine, jednog atoma kisika iz hidroksilne skupine bočnog ogranka i jednog atoma dušika iz amino-skupine. U svim MOF-ovima 4,4'-bipiridin, L-treoninat ili L-serinat ponašaju se kao premošćujući ligandi, tj. linkeri koji povezuju dva iona cinka(II).



Kod svih spojeva kristalizacijska otapala, nekoordinirani ioni ili molekule smješteni su u 2D kanalima s volumnim udjelima u jediničnim ćelijama od 36,8-50,6 %. Kod svih MOF-ova prisutni su ponavljajući motivi, duž kristalografske osi *c*: 4,4'-bipiridin – cink(II) – 4,4'-bipiridin – cink(II), duž kristalografske osi *b*: 4,4'-bipiridin – cink(II) – aminokiselina – cink(II) – 4,4'-bipiridin, a duž kristalografske osi *a*: cink(II) – aminokiselina – cink(II) – aminokiselina, pri čemu je aminokiselina L-treoninat ili L-serinat.

MOF **3** dodatno je analiziran infracrvenom spektroskopijom u srednjem i dalekom infracrvenom području što je rezultiralo IR spektrom, čijom analizom su asignirane IR vrpce koje odgovaraju funkcijskim skupinama unutar MOF-a: istežanje veze O–H hidroksilne skupine, istežanje veze N–H amino-skupine, istežanje veze C=O karboksilatne skupine, istežanje veze M–N ili M–O ( $M=Zn^{2+}$ ).

Također je MOF **3** podvrgnut i termogravimetrijskoj analizi pri čemu je utvrđeno da dolazi do gubitka molekula otapala već pri 40 °C, a raspad MOF-a započinje pri temperaturi od 200 °C.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2011) 413–447.
2. A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1284–1293.
3. M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D. W. Lim, *Chem. Rev.* **112** (2012) 782–835.
4. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **341** (2013) 974–982.
5. S. Li, F. Huo, *Nanoscale* **7** (2015) 7482–7501.
6. J. della Rocca, D. Liu, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **44** (2011) 957–968.
7. C. X. Ren, M. Ji, Q. X. Yao, L. X. Cai, B. Tan, J. Zhang, *Chemistry – A European Journal* **20** (2014) 14846–14852.
8. F. Ambroz, T. J. Macdonald, V. Martis, I. P. Parkin, *Small Methods* **2** (2018) 1800173.
9. G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, *Coord. Chem. Rev.* **246** (2003) 169–184.
10. H. C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **112** (2012) 673–674.
11. A. D. Naik, M. M. Dîrtu, A. P. Railliet, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *Polymers* **3** (2011) 1750–1775.
12. T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, Elsevier, Kongens Lyngby, 2008, str. 255–321.
13. J. Burgess, R. H. Prince, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Vol 10, John Wiley & Sons, New York, 2005, str. 1–21.
14. P. Barak, P. A. Helmke, *Zinc in Soils and Plants*, Vol 55, Springer, Dordrecht, 1993, str. 1–13.
15. C.E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry 4th Edition*, Pearson, Harlow, 2012, str. 771–773.
16. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533–3539.
17. Z.Q. Liu, Y. M. Ng, P. J. Tiong, R. A. Abu Talip, N. Jasin, V. Y. M. Jong, M. G. Tay, *Int. J. Inorg. Chem.* **2017** (2017) 1–8.
18. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B* **72** (2016) 171–179.

19. C. F. MacRae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **53** (2020) 226–235.
20. M. S. Nandhini, R. v. Krishnakumar, S. Natarajan, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **57** (2001) m498–m500.
21. W. Hoffmüller, K. Polborn, W. Beck, *Z. für Naturforsch. – Sec. B J. Chem. Sci.* **54** (1999) 734–736.
22. B. Uma, Rajnikant, K. S. Murugesan, S. Krishnan, B. M. Boaz, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **24** (2014) 378–387.
23. J. Shi, K. Wang, J. Li, H. Zeng, Q. Zhang, Z. Lin, *Dalton Trans.* **47** (2018) 654–658.
24. N. Chouat, M. A. Hasnaoui, M. Sassi, A. Bengueddach, G. Lusvardi, A. Cornia, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **71** (2015) 832–835.
25. Y. Yukawa, N. Yasukawa, Y. Inomata, T. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (2006) 1591–1592.
26. M. Förster, R. Burth, A. K. Powell, T. Eiche, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **126** (1993), 2643–2648.
27. A. Alagha, D. A. Brown, M. Elawad, H. Müller-Bunz, H. Nimir, A. I. Yanovsky, K. B. Nolan, *Inorg. Chim. Acta* **377** (2011) 185–187.
28. R. Hamalainen, *Finnish Chemical Letters*, Association of Finnish Chemical Societies, Helsinki, 1977, str. 113.
29. C. S. Hwang, N. Lee, Y. A. Kim, B. P. Youn, *Bull. Korean Chem. Soc.* **27** (2006) 1809–1814.
30. A. Wojciechowska, J. Janczak, W. Zierkiewicz, A. Dylong, E. Matczak-Jon, *Polyhedron* **85** (2015) 665–674.
31. J. M. Newman, C. A. Bear, T. W. Hambley, H. C. Freeman, *Acta Crystallogr. Sect. C* **46** (1990) 44–48.
32. M. Rombach, M. Gelinsky, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chim. Acta* **334** (2002) 25–33.
33. R. B. Wilson, P. de Meester, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1498–1502.
34. L. E. Gordon, W. T. A. Harrison, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 1808–1809.
35. S. Q. Li, N. H. Hu, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, **67** (2011) m884.
36. J. M. Newman, C. A. Bear, T. W. Hambley, H. C. Freeman, *Acta Crystallogr. Sect. C* **46** (1990) 44–48.

37. S. Q. Li, N. H. Hu, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **68** (2012) m633-m634.
38. S. Shen, L. Zhao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637** (2011) 2099–2102.
39. S. D. Dalosto, M. G. Ferreyra, R. Calvo, O. E. Piro, E. E. Castellano, *J. Inorg. Biochem.* **73** (1999) 151–155.
40. F. S. Stephens, R. S. Vagg, P. A. Williams, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33** (1977) 433–437.
41. R. B. Wilson, P. de Meester, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1498–1502.
42. S. Q. Li, N. H. Hu, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **67** (2011) m884-m885.
43. D. van der Helm, A. F. Nicholas, C. G. Fisher, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26** (1970) 1172–1178.
44. M. J. Ingleson, J. Bacsá, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* (2007) 3036–3038.
45. M. Fleck, L. Bohatý, *Acta Crystallogr. Sect. C* **60** (2004), m291–m295.
46. J. N. Reilly, P. W. Gardner, G. R. Darling, J. Bacsá, M. J. Rosseinsky, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 9390–9399.
47. P. Bell, W. S. Sheldrick, *Z. für Naturforsch. – Sect. B J. Chem. Sci.* **39** (1984) 1732–1737.
48. R. H. Kretsinger, F. A. Cotton, R. F. Bryan, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 651–657.
49. J. Fan, C. Slebodnick, R. Angel, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 552–558.
50. Y. Ma, L. Huang, Z. Xiu, Y. Yang, X. Wang, Y. Yin, Y. Bi, Z. Zheng, *RSC Adv.* **9** (2019) 16130–16135.
51. T. Doayne, R. Pepinsky, T. Watanabe, *Acta. Crystallogr.* **10** (1957) 438–439.
52. H. Schmidbaur, I. Bach, J. Riede, G. Müller, J. Helbig, G. Hopf, *Chem. Ber.* **120** (1987) 867–869.
53. C. M. Gramaccioli, *Acta Crystallogr.* **21** (1966) 600–605.
54. D. Q. Li, J. Zhou, X. Liu, *Acta Crystallogr. Sect. C* **63** (2007) m371–m373.
55. K. Biradha, M. Sarkar, L. Rajput, *Chem. Commun.* (2006) 4169–4179.
56. Z. X. Du, J. X. Li, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **63** (2007) m2282–m2282.
57. A. Wojciechowska, A. Gągor, R. Wysokiński, A. Trusz-Zdybek, *J. Inorg. Biochem.* **117** (2012) 93–102.
58. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005, str. 268–381.
59. <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~kivan/Elektronskadifracija.htm> (datum pristupa 04.09.2022.)

60. D. Mandal, *Ultra-thin films of a ferroelectric copolymer: P (VDF-TrFE)*, Doktorski rad, Brandenburg University of Technology, 2008, str. 21-22.
61. [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/BraggsLaw.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/BraggsLaw.html) (datum pristupa 23.05.2022.)
62. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/00032329-8067-4561-8260-18f27db1731f/interferencija-i-ogib-valova.html> (datum pristupa 29.05.2022)
63. [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SXD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SXD.html) (datum pristupa 29.05.2022.)
64. V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, Boston, 2005, str. 99-170, 261-324.
65. <https://ywc matsci.yale.edu/principle-0> (datum pristupa 11.10. 2022)
66. D. Krieger, Z. Matěj, R. Kužel, V. Holý, *J. Appl. Crystallogr.* **48** (2015) 613-614.
67. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. A. Kriz, J. R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, Bellingham, 2008, str. 13-28.
68. L. Wade, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2017, str. 510-520.
69. Perkin Elmer Life and Analytical Sciences, *FT-IR Spectroscopy—Attenuated Total Reflectance (ATR)*, 2005.
70. R. Bottom, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, (2008), 87–118.
71. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, CrysAlis PRO, 2014.
72. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 849–854.
73. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Struct. Chem.* **71** (2015) 3–8.
74. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71** (2015) 3–8.
75. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2009, str. 67-72.

## § 7. DODATAK

Otopinskom sintezom pri temperaturi od 150 °C, uz zagrijavanje od 30 do 45 minuta pripremljena su dva kompleksna spoja bez aminokiseline:  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{bipy}) \cdot (\text{solvat})$  i  $[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{bipy})_9](\text{NO}_3)_6 \cdot 5(\text{bipy}) \cdot (\text{solvat})$ . Prikupljeni su difrakcijski podaci difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

### Otopinska sinteza spoja $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{bipy}) \cdot (\text{solvat})$

Spoj je sintetiziran na dva različita načina:

1. Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (148,1 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (78,5 mg, 0,5 mmol), L-treonin (60,3 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u smjesi 10 mL MeOH i 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , te je dodano 100  $\mu\text{L}$  NaOH ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Dodatkom metanola bijeli talog nestaje. Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 30 minuta na 150 °C. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastaje bezbojni kristalni produkt spoj **3**, čiji jedinični kristali su pogodni za rendgensku strukturnu analizu. Osnovni kristalografski podaci spoja prikazani su u tablici D1.
2. Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (148,7 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (78,1 mg, 0,5 mmol), L-treonin (59,4 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u 10 mL piridina i 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , te je dodano 100  $\mu\text{L}$  NaOH ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Dodatkom vode bijeli talog se otapa. Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 30 minuta na 150 °C.

Tablica D1. Osnovni kristalografski podaci za spoj  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{bipy}) \cdot (\text{solvat})$ 

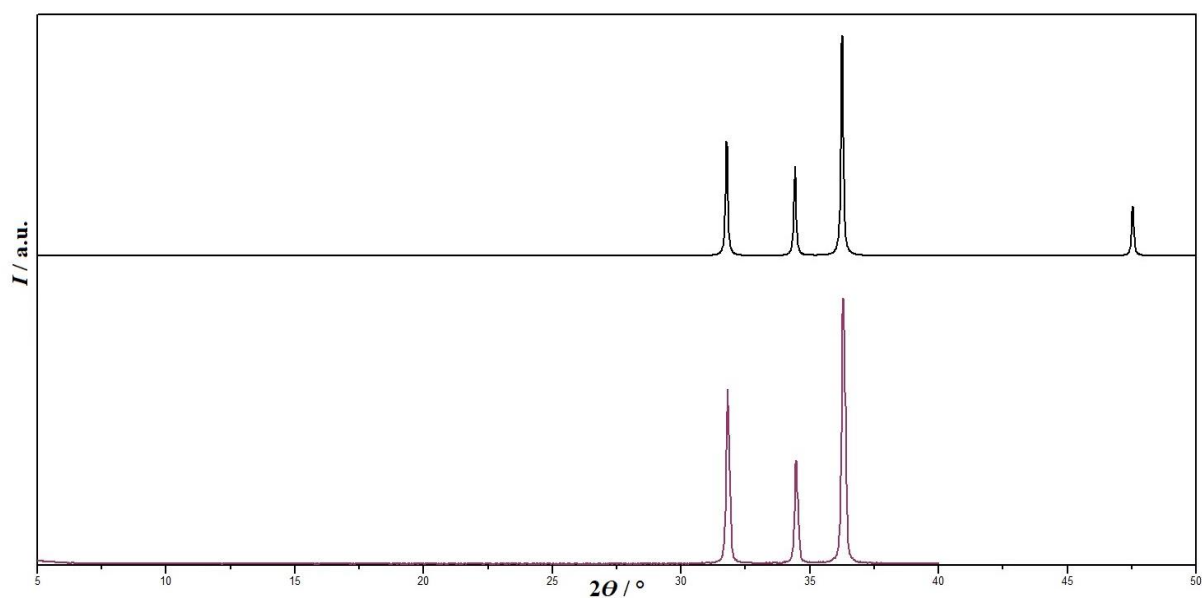
Formula spoja	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{bipy})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{bipy}) \cdot (\text{solvat})$
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$C2$
Parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	17,9
$b / \text{Å}$	11,5
$c / \text{Å}$	24,6
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	93,4
$\gamma / ^\circ$	90

**Otopinska sinteza spoja  $[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{bipy})_9](\text{NO}_3)_6 \cdot 5(\text{bipy}) \cdot (\text{solvat})$** 

Reaktanti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (147,5 mg, 0,5 mmol), 4,4'-bipiridin (79,9 mg, 0,5 mmol), L-serin (54,4 mg, 0,5 mmol) otopljeni su u smjesi 10 mL MeOH i 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , te je dodano 100  $\mu\text{L}$   $\text{NaOH}$  ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Dodatkom metanola bijeli talog nestaje. Reakcijska smjesa potom je zagrijavana 30 minuta na 150 °C. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastaje bezbojni kristalni produkt čiji kristali su bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu. Osnovni kristalografski podaci spoja prikazani su u tablici D2.

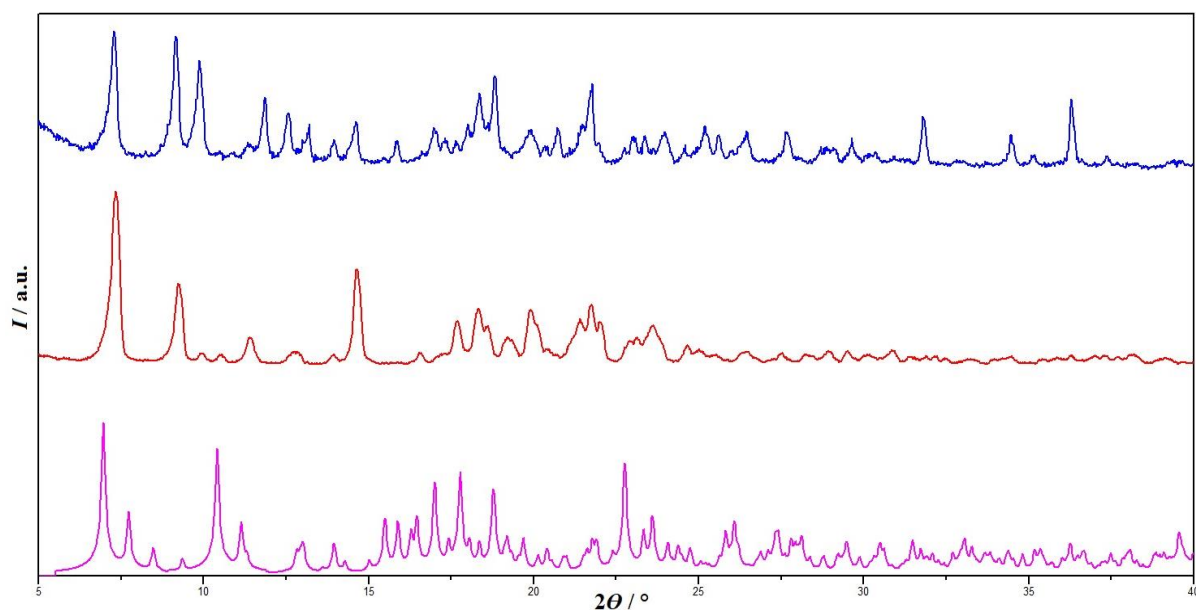
Tablica D2. Osnovni kristalografski podaci za spoj  $[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{bipy})_9](\text{NO}_3)_6 \cdot 5(\text{bipy}) \cdot (\text{solvat})$ 

Formula spoja	$[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{bipy})_9](\text{NO}_3)_6 \cdot 5(\text{bipy}) \cdot (\text{solvat})$
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$C2/c$
Parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	17,8
$b / \text{Å}$	11,5
$c / \text{Å}$	73,5
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	93,7
$\gamma / ^\circ$	90

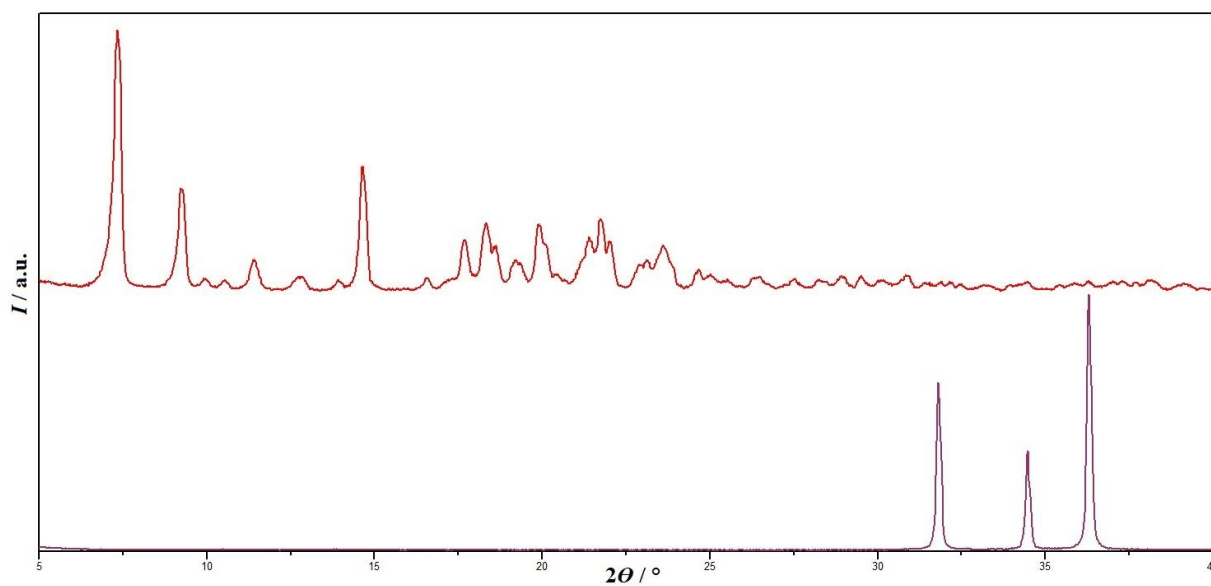


Slika D1. Difraktogram snimljenog praha ZnO (tamno ljubičasto) i difraktogram praha ZnO izračunatog iz kristalne strukture (crno) (Difraktogrami su prikazani u programu DataViewer)

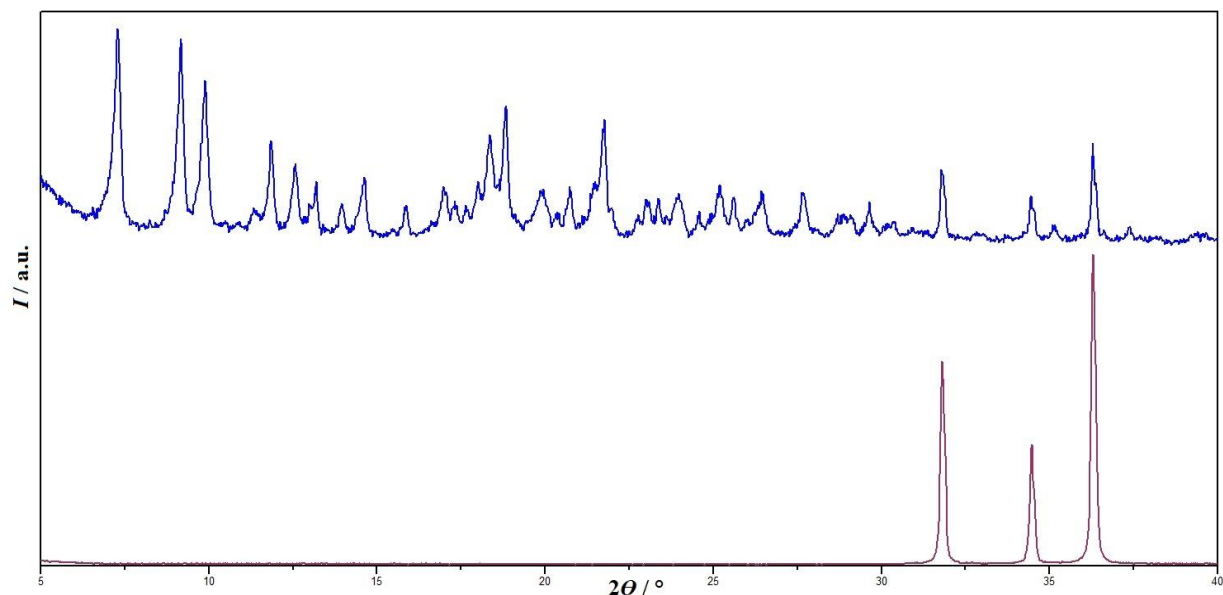




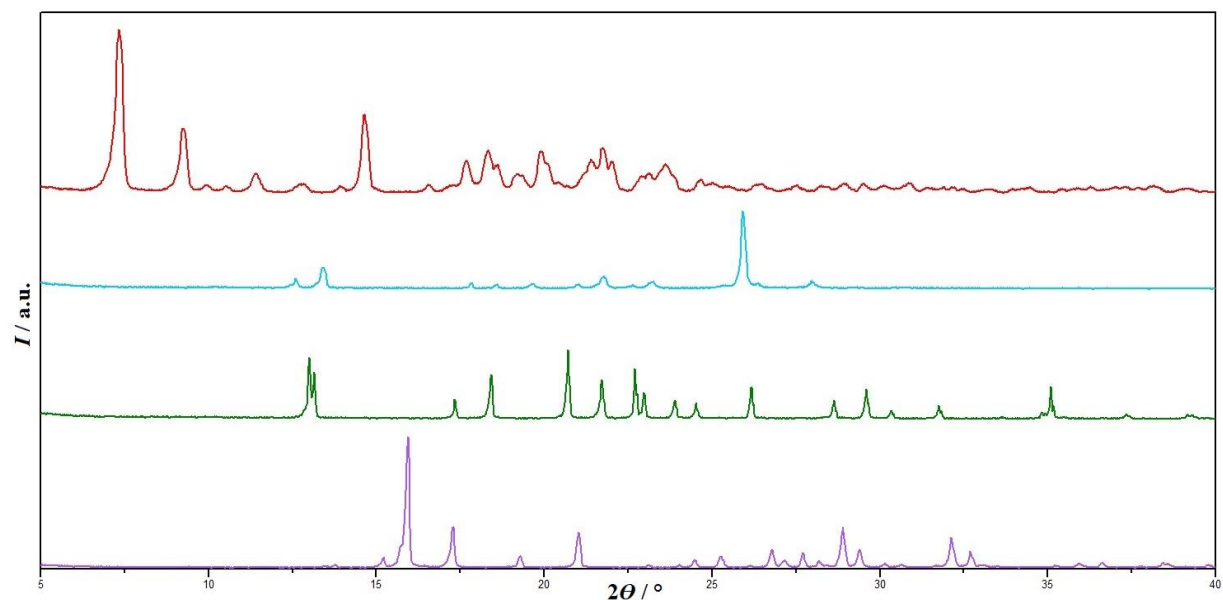
Slika D2. Usporedba difraktograma praha dobivenih spojeva mehanokemijskom sintezom potpomognutom tekućinom (crveno), suhim mljevenjem (plavo) i difraktograma izračunatog na temelju kristalne strukture MOF-a **3** (ružičasto) (Difraktogrami su prikazani u programu DataViewer)



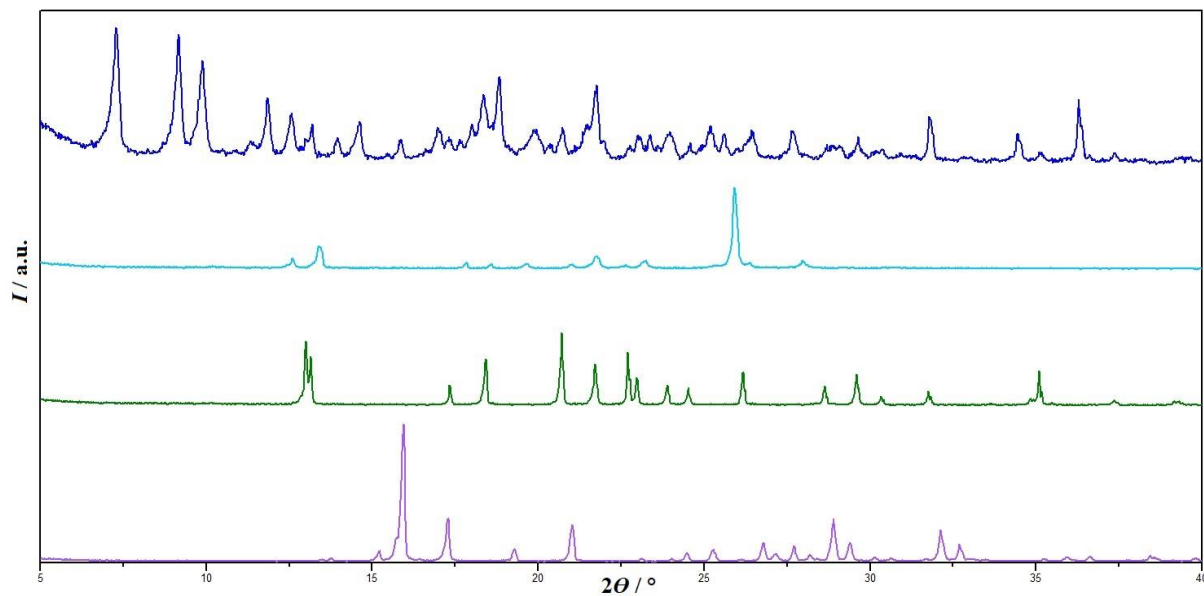
Slika D3. Usporedba difraktograma praha spoja dobivenog mehanokemijskom sintezom potpomognutom tekućinom (crveno) i difraktograma snimljenog praha ZnO (tamno ljubičasto) (Difraktogrami su prikazani u programu DataViewer)



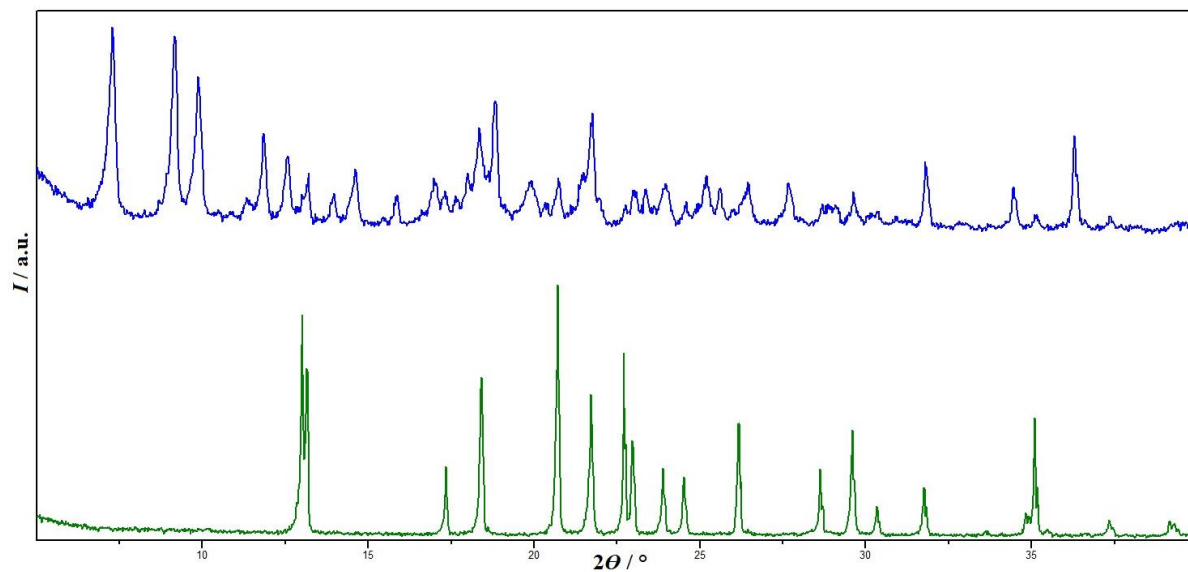
Slika D4. Usporedba difraktograma praha spoja dobivenog mehanokemijskom sintezom suhim mljevenjem (plavo) i difraktograma snimljenog praha ZnO (tamno ljubičasto) (Difraktogrami su prikazani u programu DataViewer)



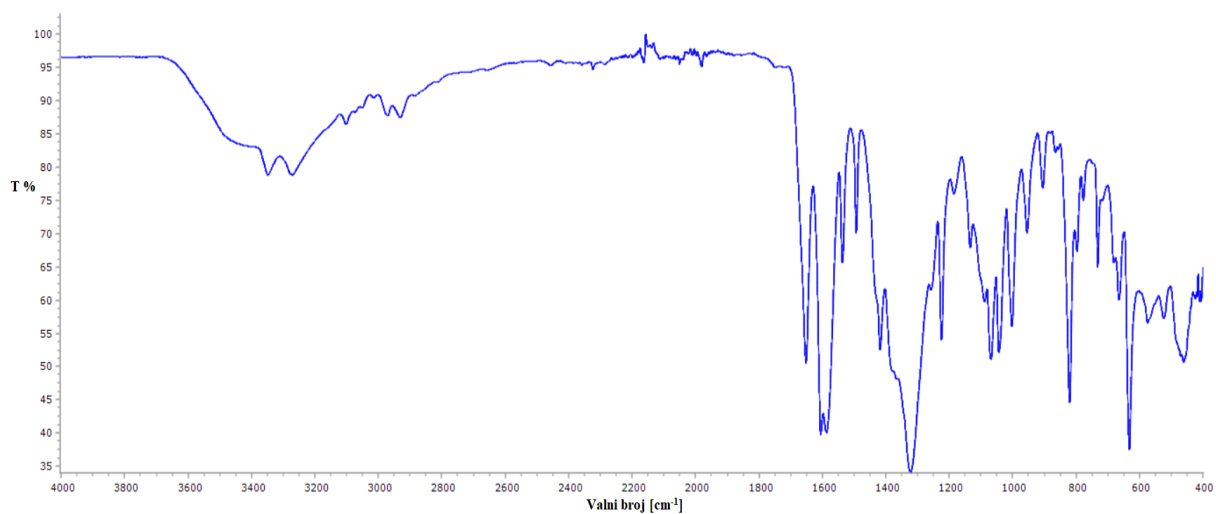
Slika D5. Usporedba difraktograma praha dobivenog spojeva mehanokemijskom sintezom potpomognutom tekućinom (crveno) s difraktogramima praha reaktanta korištenih u mehanokemijskoj sintezi; 4,4'-bipiridin (svijetlo plavo), L-treonin (zeleno),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (ljubičasto) (Difraktogrami su prikazani u programu DataViewer)



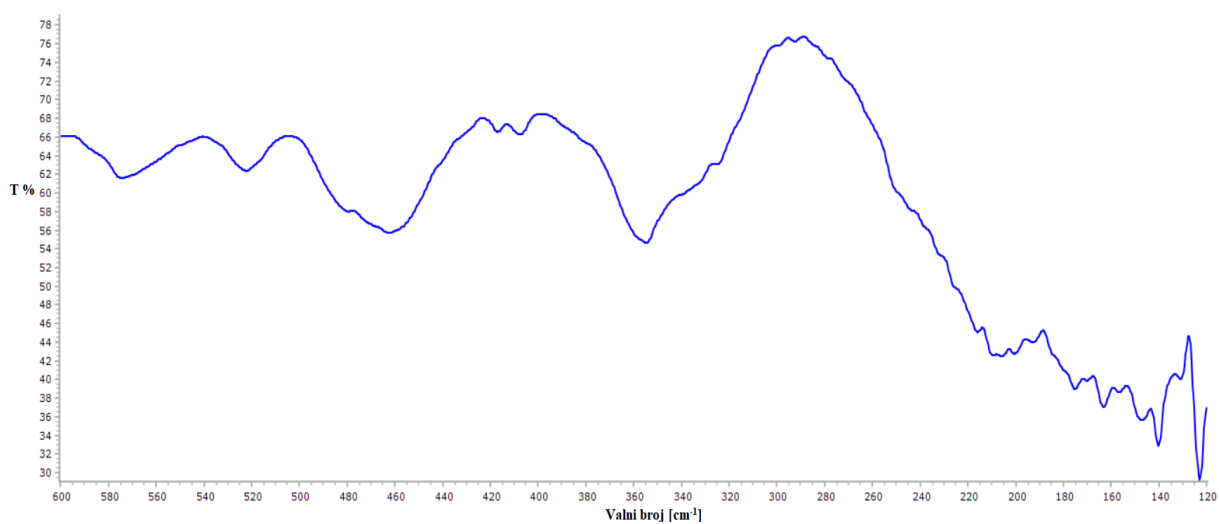
Slika D6. Usporedba difraktograma praha dobivenog spojeva mehanokemijskom sintezom suhim mljevenjem (plavo) s difraktogramima praha reaktanta korištenih u mehanokemijskoj sintezi; 4,4'-bipiridin (svijetlo plavo), L-treonin (zeleno),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (ljubičasto) (Difraktogrami su prikazani u programu DataViewer)



Slika D7. Usporedba difraktograma praha dobivenog spojeva mehanokemijskom sintezom suhim mljevenjem (plavo) s difraktogramom praha čistog L-treonina (zeleno) (Difraktogrami su prikazani u programu DataViewer)



Slika D8. IR spektar s assigniranim vrpcama MOF-a **3**, snimljen u srednjem IR području od 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  (spektar je izrađen u programu SpectraGyrph 1.2)



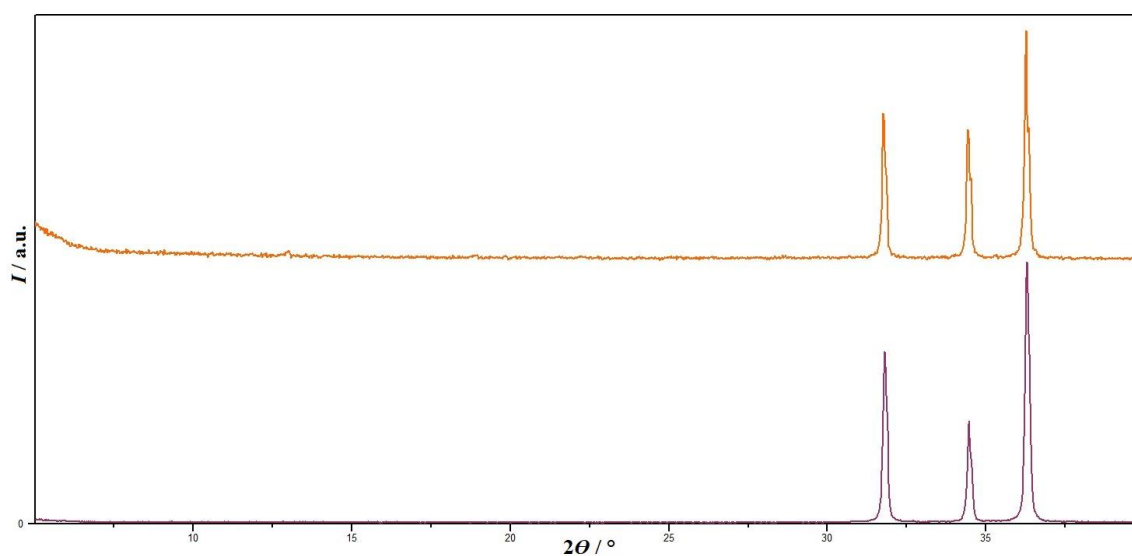
Slika D9. IR spektar s assigniranim vrpcama MOF-a **3**, snimljen u dalekom IR području od 600–120  $\text{cm}^{-1}$  (spektar je izrađen u programu SpectraGyrph 1.2)

Tablica D3. Asignirane IR vrpce ( $\text{cm}^{-1}$ ) i pridružene vrste vibracija MOF-a 3<sup>75</sup>

Asignirane IR vrpce (ATR, $\text{cm}^{-1}$ )	VIBRACIJA
3347,4	$\nu$ N-H ( $\text{NH}_2$ )
3270,7	$\nu$ N-H ( $\text{NH}_2$ )
3100,9	$\nu$ =C-H (aromatski spojevi)
3013,8	$\nu$ =C-H (aromatski spojevi)
2971	$\nu_{\text{as}}$ C-H ( $\text{CH}_3$ )
2930,3	$\nu_{\text{as}}$ C-H ( $\text{CH}_2$ )
2657,5	$\nu_{\text{s}}$ C-H ( $\text{CH}_3$ )
2323,7	$\nu_{\text{s}}$ C-H ( $\text{CH}_2$ )
1651,6	$\nu$ C=O
1604,9	$\nu$ prsten, $\nu$ C=O $\nu$ C=N (piridin), $\nu$ C=C, $\nu_{\text{as}}$ (COO monodentatni), $\nu_{\text{s}}$ (COO premošćujući)
1536,6	$\nu$ prsten, $\nu$ C=O $\nu$ C=N (piridin), $\nu$ C=C
1493	$\nu_{\text{s}}$ (COO premošćujući)
1417,6	$\nu_{\text{s}}$ (COO premošćujući), anorganski ion $\text{NO}_3^-$
1322	$\nu$ C-N (ar.amini), $\nu$ prsten, $\nu$ C-O, anorganski ion $\text{NO}_3^-$ , $\nu_{\text{s}}$ (COO monodentatni)
1224,2	$\delta_{\text{ip}}$ =C-H
1184,8	$\delta_{\text{ip}}$ =C-H, $\nu$ C-N (al. amini)
1133,4	$\delta_{\text{ip}}$ =C-H, $\nu$ C-N (al. amini)
1067,8	$\delta_{\text{ip}}$ =C-H, $\nu$ C-N (al. amini)
1043,4	$\delta_{\text{ip}}$ =C-H, $\nu$ C-N (al. amini)
1002,2	$\delta_{\text{ip}}$ =C-H
954,22	$\delta_{\text{oop}}$ =C-H
904,74	$\delta_{\text{oop}}$ =C-H

820,22	$\delta_{oop} = \text{C-H}$ , v N-O (nitrati)
731,81	$\delta_{oop} = \text{C-H}$ , $\delta_{wg, tw} \text{NH}_2$
664,64	$\delta_{oop} = \text{C-H}$ , $\delta \text{NO}_2$ (nitrati)
631,66	$\delta_{oop} = \text{C-H}$
574,48	v M-N ( $\text{M}=\text{Zn}^{2+}$ )
524,19	v M-N ( $\text{M}=\text{Zn}^{2+}$ )
460,82	v M-N ( $\text{M}=\text{Zn}^{2+}$ )
411,12	v M-N ( $\text{M}=\text{Zn}^{2+}$ )

Kratice: v-istežanje;  $\delta$ -deformacija; s-simetrično; as-antisimetrično; ip-u ravnini; oop-izvan ravnine; wg-klaćenje; tw-uvijanje.



Slika D10. Usporedba difraktogram praha MOF-a **3** nakon termogravimetrijske analize u kojoj je uzorak zagrijavan od 25 ° do 800 °C (narančasto) i difraktograma snimljenog praha ZnO (tamno ljubičasto) (difraktogrami su prikazani u programu DataViewer)

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Valentina Idek

Datum rođenja: 11. travnja 1997.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2004.–2012. Osnovna škola Eugena Kumičića, Velika Gorica

2012.–2016. V. Gimnazija, Zagreb

2016.–2020. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet  
Zagreb, Sveučilište u Zagrebu

2020.– Diplomski sveučilišni studij Kemija; smjer: istraživački, grane:  
anorganska kemija i biokemija, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu